RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI
Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 agosto 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei solenoidi con anima di ferro.* Nota del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. In una Nota precedente (1) abbiamo studiato la scarica oscillatoria in un circuito costituito da filo di ferro. Nella Nota presente rivolgiamo la nostra attenzione ai caratteri della scarica stessa nei solenoidi di filo di rame muniti di anima di ferro.

Come abbiamo già accennato, è prevedibile che in queste ultime condizioni l'azione del ferro sulla scarica e specialmente sul periodo di oscillazione sia più manifesta, ed essa è stata già riscontrata sperimentalmente da alcuni sperimentatori.

Il Marchant in una brevissima lettera inviata alla Nature (2), riferisce di avere analizzato col metodo di Feddersen la scintilla dovuta alla scarica di un condensatore nelle condizioni ora accennate, e di potere in conseguenza stabilire le seguenti conclusioni:

1.° Che la presenza del ferro aumenta notevolmente il periodo di oscillazione e più ancora lo smorzamento.

2.° Che la scarica non è più un fenomeno esattamente periodico, poichè la durata delle singole oscillazioni va aumentando dal principio alla fine della scarica stessa, e ciò per il fatto che, variando μ con l'intensità del campo, varia conseguentemente anche il valore dell'autoinduzione del circuito.

Mentre il Marchant si occupava di questo argomento, anche noi, affatto indipendentemente (3), eravamo arrivati a conclusioni identiche alle sue, misu-

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 63.

(2) Nature, v. 62, 1900, pag. 413.

(3) N. C., serie V, Verbali delle adunanze della Società Ital. di Fisica, pag. CLXXXIV (1902).

rando sempre col metodo di Feddersen il periodo di oscillazione di scariche dovute a condensatori di varie capacità riuniti a circuiti fatti con fili di ferro, oppure a rocchetti di fili di rame con nuclei di ferro. In quest'ultimo caso se i fili di ferro costituenti il nucleo sono sottili, il periodo di oscillazione per la presenza del ferro aumenta notevolmente non solo, ma le fotografie mostrano con somma evidenza che la durata delle successive mezze oscillazioni costituenti la scarica va continuamente aumentando dal principio alla fine della scarica stessa; lo smorzamento è sempre notevole.

Se il nucleo di ferro è fatto con fili grossi, lo smorzamento è grandissimo, e minore è l'aumento di periodo.

Il Marchant ritorna in seguito sull'argomento (1) e studia un metodo per calcolare quale debba essere l'andamento della curva di scarica di un condensatore riunito ad un rocchetto contenente ferro; per ottenere ciò suppone che anche con queste rapide oscillazioni i cicli di isteresi magnetica del ferro siano gli stessi di quelli che si ottengono per lente variazioni del campo. Il risultato a cui giunge concorda assai bene con quanto dà l'esperienza, e soprattutto mostra chiaramente come il periodo di oscillazione debba crescere in una stessa scarica, col diminuire dell'ampiezza di oscillazione

Ultimamente l'Hemsalech (2) ha messo in pratica un metodo rapido per decomporre con facilità una scarica oscillatoria nelle sue scintilline elementari. Egli fa scoccare la scintilla fra gli orli, quasi paralleli, di due lunghe lastrine metalliche affacciate fra di loro e giacenti nello stesso piano, e manda lungo questi orli un veloce getto d'aria; la scarica comincia nella parte più ravvicinata di queste lastrine, ma viene rapidamente spostata lungo i loro orli dal getto d'aria, e così si può vederla benissimo decomposta, durante il suo moto, nelle sue scariche elementari.

Quantunque il metodo debba più che altro prestarsi a ricerche qualitative, pure egli ha potuto notare anche in questo modo che la scarica di un condensatore attraversante un rocchetto viene profondamente e diversamente modificata a seconda che nel rocchetto si introducano cilindri di lamina di ferro o di altri metalli, e a seconda che — tagliandoli lungo una loro generatrice o lasciandoli interi — si ostacolano o no in essi le correnti di Foucault.

Egli conclude dicendo:

« Les courants de Foucault augmentent la fréquence d'oscillations par seconde, sans influer sur le nombre des oscillations dans chaque décharge.

« L'hystérèse du fer détruit les oscillations et en diminue plus ou moins la fréquence ».

Noi peraltro osserviamo che mentre era ben prevedibile e previsto che le correnti di Foucault dovessero aumentare la frequenza, non è esatto invece

(1) Ph. Mag. (6) 5, pag. 155 (1903).

(2) C. R. v. 140, pag. 1322 (1905).

asserire che esse siano senza influenza sul numero di oscillazioni di ogni scarica, poichè esse aumentano lo smorzamento, ed anzi, come mostreremo tra poco anche sperimentalmente, nel caso del ferro producono una grandissima dissipazione d'energia.

Quanto poi alla causa dell'aumento del periodo per azione del ferro, questa è da ricercarsi nel valore elevato della sua permeabilità magnetica, e non nei fenomeni d'isteresi. L'Hemsalech non dice affatto se il periodo sotto l'azione del ferro si mantenga o no costante nelle successive oscillazioni componenti la stessa scarica; forse il suo metodo non si presta a tale ricerca.

2. Accingendoci anche noi a questo medesimo studio, abbiamo anzitutto reputato necessario sceverare dai risultati sperimentali gli effetti dovuti alle correnti di Foucault e all'alta permeabilità magnetica del ferro, da quelli che invece dipendono dalle caratteristiche speciali della curva di magnetizzazione del ferro (isteresi magnetica, saturazione magnetica, ecc.).

Fortunatamente i primi si possono vagliare teoricamente, almeno in via approssimata, ed il calcolo che da noi è stato fatto dimostra fino a qual punto essi influenzino il periodo di oscillazione e lo smorzamento della scarica. Noi perciò riportiamo qui tale calcolo, colla scorta del quale ci sarà poi facile interpretare fedelmente i nostri risultati sperimentali, che mirano soprattutto alla ricerca degli effetti dovuti alla forma speciale della curva di magnetizzazione del ferro, ed a confermare le previsioni teoriche sull'influenza delle correnti di Foucault.

Per le applicazioni che dovremo farne in una prossima Nota sulla curva di magnetizzazione del ferro, calcoleremo contemporaneamente anche il valore del momento magnetico del fascio di fili di ferro.

Il nucleo di ferro sia un fascio di fili posti in un rocchetto di lunghezza l avente N spire per centimetro; la frequenza, pur essendo molto elevata sia però tale che la lunghezza d'onda della corrente superi sempre notevolmente la lunghezza del filo del rocchetto, cioè supponiamo, in altre parole, che nell'interno del rocchetto (quando non vi è filo di ferro) il campo magnetico abbia dappertutto sensibilmente la stessa fase.

La intensità della corrente j sarà data ad ogni istante da:

$j = \mathrm{I} \cos pt =$ parte reale di $\mathrm{I}e^{ipt}$, ove $i = \sqrt{-1}$, p è 2π volte la frequenza, I è l'intensità massima.

Prendiamo per asse delle x l'asse del rocchetto e indichiamo con α, β, γ le componenti del campo magnetico e con a, b, c quelle dell'induzione magnetica.

Nell'interno del filo abbiamo:

$$a = b = 0,$$

e per c abbiamo la relazione:

$$(1) \qquad \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} = \frac{4\pi\mu}{\sigma}\frac{dc}{dt},$$

dove σ è al solito la resistenza specifica della sostanza che costituisce il nucleo.

Se i fili sono abbastanza lunghi, si può trascurare nello spazio compreso fra filo e filo l'azione della forza smagnetizzante dovuta al magnetismo libero agli estremi; allora, in quello spazio, il campo magnetico avrà lo stesso valore di quello che si avrebbe nel caso in cui nel rocchetto non ci fossero i fili, e in particolare sulla superficie laterale dei fili il campo magnetico sarà uniforme; ne segue che nell'interno di ciascun filo il campo magnetico sara simmetrico intorno all'asse del filo stesso, ossia dipenderà soltanto dalla distanza ϱ dall'asse del filo; e allora la (1) diventa:

$$\frac{d^2c}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dc}{d\varrho} = \frac{4\pi\mu}{\sigma}\frac{dc}{dt}.$$

Ma essendo, la corrente, sinusoidale, anche c è sinusoidale e dello stesso periodo; quindi c è proporzionale ad e^{ipt}. Ne segue:

$$\frac{d^2c}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dc}{d\varrho} - n^2c = 0,$$

dove, per brevità, si è posto

$$n^2 = \frac{4\pi\mu ip}{\sigma}.$$

L'integrale di quest'ultima è:

$$(2) \qquad c = AJ_0(inr)\, e^{ipt}\ (^1),$$

dove A è una costante ed J_0 è il simbolo della funzione di Bessel di 1ª specie e di ordine zero dell'argomento inr; cioè, ponendo

$$\xi = inr,$$

$$J_0(\xi) = 1 + \frac{\xi^2}{1.2^2} + \frac{\xi^4}{1.2^2 4^2} + \cdots$$

Alla superficie dei fili

$$c = \mu\gamma = 4\pi\mu Nj = 4\pi\mu NIe^{ipt};$$

quindi, indicando con r il raggio del filo si ha:

$$4\pi\mu NI = AJ_0(inr)$$

(1) Thomson, Rec. Res., pag. 189.

e cioè:

$$A = \text{parte reale } \frac{4\pi\mu NI}{J_0(inr)};$$

da cui:

$$c = \frac{4\pi\mu NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho) e^{ipt},$$

Cerchiamo adesso qual sia il momento magnetico M del nucleo di fili; indicando con m l'intensità di magnetizzazione avremo:

$$c = \gamma + 4\pi m;$$

ma poichè

$$\gamma = \frac{c}{\mu} = \frac{4\pi NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho)\, e^{ipt},$$

avremo:

$$m = \frac{c - \gamma}{4\pi} = \frac{(\mu - 1)\, NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho)\, e^{ipt},$$

e indicando con ν il numero dei fili che compongono il fascio:

$$(3) \qquad M = \nu \int m dv = \frac{2\pi\nu(\mu - 1)\, lNIe^{ipt}}{J_0(inr)} \int_0^r \varrho J_0(in\varrho) d\varrho.$$

Il valore di questo integrale si può ottenere caso per caso, servendosi delle tabelle numeriche pubblicate da lord Kelvin (1) o, ancor più comodamente, servendosi delle curve disegnate a tole scopo dallo Zenneck (2). Ma per studiare sommariamente l'andamento generale dei fenomeni, conviene trattare in modo speciale due casi limiti: quello in cui la corrente abbia una frequenza estremamente bassa e quello in cui, al contrario, essa abbia una frequenza estremamente alta.

Se si tratta di basse frequenze o di fili di diametro molto piccolo o di materiali di grande resistenza specifica per modo che i moduli di nr ed $n\varrho$ siano piccoli di fronte all'unità, allora $J_0(inr)$ e $J_0(in\varrho)$ sono sensibilmente eguali all'unità, m risulta costante nell'interno del filo, e si ha:

$$M = \nu\pi r^2 l\, (\mu - 1)\, NI \cos pt$$

ossia il momento magnetico è in fase con la corrente.

Per frequenze elevatissime $J_0(in\varrho)$ tende verso il valore assintotico:

$$J_0(in\varrho) = \frac{e^{n\varrho}}{\sqrt{2\pi n\varrho}}$$

(1) W. Thomson, Mathem. and Phys. papers 3, pag. 493. 1890.
(2) Drude's Ann. der Physik 11, pag. 1135. 1903.

e quindi:

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\,l\mathrm{N}\mathrm{I}e^{ipt}\int_0^r \varrho e^{n(\varrho - r)}\sqrt{\frac{r}{\varrho}}\,d\varrho =$$

$$= 2\pi\nu\,(\mu - 1)\,l\mathrm{N}\mathrm{I}e^{ipt}\int_0^r \sqrt{r\varrho}\,e^{-n(r-\varrho)}\,d\varrho.$$

Per n grandissimo il fattore $e^{-n(r-\varrho)}$ è diverso da zero solo per i valori di ϱ molto vicini ad r, e perciò:

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\,l\mathrm{N}\mathrm{I}re^{ipt}\int_0^r e^{-n(r-\varrho)}\,d\varrho$$

ma $\int_0^r e^{-n(\varrho - r)}\,d\varrho = \frac{1}{n}(1 - e^{-nr})$ dove e^{-nr} è trascurabile di fronte all'unità cosicchè

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\,l\mathrm{N}\mathrm{I}r\,\frac{e^{ipt}}{n}.$$

Ora, essendo

$$n^2 = \frac{4\pi\mu pi}{\sigma} = \frac{4\pi\mu p}{\sigma}\,e^{\frac{\pi i}{2}}$$

si ha

$$n = 2\sqrt{\frac{\pi\mu p}{\sigma}}\,e^{\frac{\pi i}{4}},$$

e quindi

$$M = \nu\,(\mu - 1)\,l\mathrm{N}\mathrm{I}r\sqrt{\frac{\sigma\pi}{\mu p}}\,e^{\left(pt - \frac{\pi}{4}\right)i};$$

prendendone la parte reale, si ha

$$M = \nu l\mathrm{N}\mathrm{I}r\sqrt{\frac{\pi\sigma}{\mu p}}\,(\mu - 1)\cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Per il caso poi in cui μ sia molto grande rispetto all'unità, possiamo anche scrivere più semplicemente:

$$M = \nu l\mathrm{N}\mathrm{I}r\sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Il momento magnetico del fascio è dunque in ritardo di fase di $\frac{\pi}{4}$ rispetto all'intensità corrente.

Si vede da ciò che prendendo come ascisse i valori dell'intensità della corrente

$$j = \mathrm{I}\cos pt$$

e come ordinate i valori corrispondenti del momento magnetico M del fascio, la curva che ne risulta (curva di magnetizzazione) è una ellissi. In generale gli assi di questa ellissi sono inclinati rispetto agli assi coordinati.

Le coordinate di un punto generico di essa sono del tipo

$$x = h\cos\theta \quad , \quad y = k\cos\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right),$$

ossia:

$$\frac{x}{h} = \cos\theta$$

$$y\frac{\sqrt{2}}{k} - \frac{x}{h} = \operatorname{sen}\theta\,.$$

Quadrando e sommando si ha:

$$\frac{2x^2}{h^2} - 2\frac{\sqrt{2}\,xy}{hk} + \frac{2y^2}{k^2} = 1.$$

Se indichiamo con φ_1 e φ_2 gli angoli che gli assi di questa ellisse fanno cogli assi coordinati, abbiamo:

$$\operatorname{tg}\,\varphi_1 = \frac{k^2 - h^2 + \sqrt{h^4 + k^4}}{\sqrt{2}\,hk}.$$

Il valore di questi angoli dipende unicamente dal rapporto $\frac{h}{k} = \lambda$; si ha

$$\operatorname{tg}\,\varphi_1 = \frac{1 - \lambda^2 + \sqrt{\lambda^4 + 1}}{\lambda\sqrt{2}},$$

e cioè,

per $\frac{h}{k} = 0$ $\quad \varphi_1 = 90°$

per $\frac{h}{k} = \infty$ $\quad \varphi_1 = 0°$

per $h = k$ $\quad \varphi_1 = 45°$.

Dunque facendo variare l'ampiezza relativa di una delle due quantità j ed M, l'ellissi ruota ed il suo asse principale passa dalla direzione dell'asse delle ordinate a quella dell'asse delle ascisse.

Vedremo in una prossima Nota come l'esperienza confermi quest'andamento delle curve di magnetizzazione. Per adesso vogliamo limitarci a cercare quale effetto possa esercitare sullo smorzamento e sul periodo di oscillazione di una scarica elettrica, il materiale magnetico posto entro il rocchetto.

3. Se F è la f. e. m. esterna applicata agli estremi del rocchetto, indicando con $\mathfrak{N}$ il flusso d'induzione ed R la resistenza del circuito, abbiamo:

$$Rj = F - \frac{d\mathfrak{N}}{dt}$$

$$F = Ri + \frac{d\mathfrak{N}}{dt}.$$

Ora, se con s indichiamo l'area della sezione interna del rocchetto, quella della somma delle sezioni dei fili essendo $v\pi r^2$, l'area della sezione per cui passano le linee di forza scorrendo nell'aria, sarà:

$$s - v\pi r^2,$$

ed essendo, Nl il numero totale delle spire, il corrispondente flusso di induzione è

$$\mathfrak{N}_1 = \gamma (s - v\pi r^2) Nl = 4\pi n^2 l (s - v\pi r^2).$$

Analogamente, nella parte della sezione occupata dal ferro, il flusso d'induzione è

$$\mathfrak{N}_2 = lNv \int_s cds \quad \text{dove} \quad ds = 2\pi\varrho d\varrho.$$

Quindi

$$\mathfrak{N}_2 = 2\pi v l N \int_0^r \varrho c d\varrho = \frac{8\pi^2 v \mu l N^2 I}{J_0 (inr)} \int_0^r \varrho J_0 (in\varrho)\, d\varrho.$$

Confortando questa equazione con la (3) già avuta per M a pag. 157 si vede che

$$\mathfrak{N}_2 = 4\pi \frac{\mu N}{\mu - 1} M,$$

e possiamo così calcolare il flusso d'induzione $\mathfrak{N}_2$ deducendolo dal valore trovato per il momento magnetico M del fascio.

Per valori della frequenza molto piccoli o per fili estremamente fini e quindi per valori di (inr) molto piccoli, si ha:

$$\mathfrak{N}_2 = 4v\pi^2 r^2 \mu l N^2 I \cos pt;$$

per valori di (inr) molto grandi

$$\mathfrak{N}_2 = 4\pi v l N^2 r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}} I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Ora

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2;$$

dunque per piccoli valori di (inr)

$$\mathfrak{N} = 4\pi N^2 l (s - v\pi r^2 + v\pi r^2 \mu) j$$

$$F = Rj + 4\pi N^2 l [s + (\mu - 1) v\pi r^2] \frac{dj}{dt};$$

e nel caso in cui il rocchetto fosse formato, non da uno strato, ma da m strati le cui sezioni fossero $s_1\ s_2 \ldots s_m$, si troverebbe ponendo

$$\Sigma s = s_1 + s_2 + \ldots + s_m$$

$$F = Rj + 4\pi N^2 l \left[\frac{\Sigma s}{m} + (\mu - 1)\, \nu\pi r^2 \right] \frac{dj}{dt}.$$

Confrontando questa formula con quella che si avrebbe ponendovi $\mu = 1$, cioè con quella che si riferisce al caso in cui nel rocchetto manchi il nucleo di ferro, si ritrova così il risultato ben noto che la presenza del nucleo fa aumentare il coefficiente di autoinduzione della quantità

$$\Delta L = 4\pi N^2 l\, (\mu - 1)\, \nu\pi r^2.$$

Passiamo adesso al caso, molto più interessante per noi, di fili non estremamente fini o di frequenze assai elevate.

Per (inr) assai grande e per un rocchetto con un solo strato, abbiamo

$$\mathfrak{V} = 4\pi N^2 l \left[(s - \nu\pi r^2)\, j + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\, I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right) \right],$$

e per un rocchetto di m strati

$$\mathfrak{V} = 4\pi N^2 l \left[\left(\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2 \right) j + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\, I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right) \right]$$

$$F = Rj + 4\pi N^2 l \left[\left(\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2 \right) \frac{dj}{dt} - \nu r \sqrt{\pi\sigma\mu p}\, I \operatorname{sen}\left(pt - \frac{\pi}{4}\right) \right];$$

ma

$$I \operatorname{sen}\left(pt - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{I}{\sqrt{2}} (\operatorname{sen} pt - \cos pt) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{p} \frac{dj}{dt} + j \right),$$

quindi

$$F = \left[R + 4\pi N^2 l \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu p}{2}} \right] j + 4\pi N^2 l \left[\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2 + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{2p}} \right] \frac{dj}{dt}.$$

Anche qui, come nella formula (3), l'espressione di F si compone di due termini, uno proporzionale ad j e l'altro a $\frac{dj}{dt}$. Indicheremo rispettivamente con R′ ed L′ i coefficienti di proporzionalità i quali, per il calcolo del periodo di oscillazione e dello smorzamento della scarica, possono rispettivamente assumere il significato di resistenza e di coefficiente di autoinduzione del circuito. La nuova resistenza R′ è dunque:

$$R' = R + 2\pi N^2 l \nu r \sqrt{2\pi\sigma\mu p},$$

ed il coefficiente di autoinduzione è:

$$L' = L - 2\pi N^2 l v r \left(2\pi r - \sqrt{\frac{2\pi\sigma\mu}{p}}\right),$$

dove, conformemente alla ben nota formula:

$$L = 4\pi N^2 l \frac{\Sigma s}{m}$$

si è rappresentato con L il coefficiente di autoinduzione del circuito per correnti di bassissima frequenza.

Così F viene semplicemente espressa da

$$F = R'j + L' \frac{dj}{dt}. \tag{6}$$

Se poi la frequenza raggiunge un tal valore che sia trascurabile di fronte a $2\pi r$ il valore di $\sqrt{\frac{2\pi\sigma\mu}{p}}$, allora avremo semplicemente:

$$R' - R = 2\pi N^2 l v r \sqrt{2\pi\sigma\mu p}$$
$$L' - L = -4\pi^2 N^2 l v r^2.$$

Ossia, mentre la resistenza cresce in ogni caso per la presenza del ferro, l'autoinduzione invece, quando sia grande il diametro del filo o altissima la frequenza, può essere anche minore di quella che si avrebbe se il ferro non esistesse nel rocchetto. In generale però se il diametro del filo è assai sottile, si ha sempre una notevole magnetizzazione del nucleo e per conseguenza un aumento del periodo di oscillazione.

La formula (5) può anche servire a mostrare quale influenza può esercitare sul periodo e sullo smorzamento della scarica l'introdurre nell'interno del rocchetto un nucleo metallico di materiale non magnetico; basta farvi $\mu = 1$ e si vede che si ha sempre:

$$R' > R \quad L' < L.$$

4. Questi sono i risultati indicati a *priori* dalla teoria. Sino a qual punto essi sono confermati dall'esperienza ed in che maniera essi sono influenzati dal fatto che la permeabilità magnetica μ non ha un valore costante durante uno stesso ciclo di magnetizzazione, sarà da noi prossimamente riferito.

Fisica. — *Intorno ad alcune modificazioni del cannocchiale a doppio campo e del gnomone.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

In due Note precedenti, (Rend. dell'Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904; 1° sem. 1905), indicai come, per verificare l'ora data da un orologio mediante l'osservazione delle altezze corrispondenti d'un astro, si possa usare invece del teodolite o del sestante uno strumento molto semplice costituito da un cannocchiale con due specchietti fissati dinanzi all'obbiettivo e riflettenti su di esso, uno i raggi provenienti direttamente dall'astro, l'altro i raggi provenienti dall'astro ma riflessi da un orizzonte artificiale. Se gli specchi sono convenientemente collocati ed il cannocchiale è orientato nel piano azimutale dell'astro e convenientemente inclinato, quando la differenza fra l'angolo degli specchi e l'altezza dell'astro sull'orizzonte è abbastanza piccola, compaiono nel campo del cannocchiale due immagini dell'astro stesso le quali si vanno avvicinando se tale differenza va diminuendo, coincidono quando essa è nulla e poi si allontanano quando essa va crescendo.

Facendo la media delle ore indicate dall'orologio quando avvengono le due coincidenze delle immagini suddette, (cioè una per astro sorgente, l'altra per astro declinante), si ha l'ora del passaggio al meridiano dell'astro stesso, la quale si può confrontare coll'ora giusta di esso passaggio dedotta dalle Tavole astronomiche.

I due specchietti possono essere variamente collocati, cioè come nel sestante, oppure uno allato dell'altro come nei circoli di Amici e di Steinheil (cioè uno da ciascun lato del piano verticale che passa per l'asse ottico del cannocchiale) oppure uno sull'altro in modo da formare un angolo diedro collo spigolo orizzontale e perpendicolare all'asse ottico. Quest'ultima disposizione è molto comoda, i due specchietti possono essere fissati su di una armatura di metallo, oppure tre o più specchi rettangolari possono essere riuniti e fissati in modo da formare un prisma cavo, oppure possono servire come specchi due faccie adiacenti di un prisma massiccio di vetro ed in tutti i casi (ma specialmente nell'ultimo) l'angolo dei due specchi si mantiene ben invariabile. Se il prisma massiccio è triangolare ed equiangolo, esso può essere disposto con uno spigolo adiacente all'obbiettivo, oppure nel modo ideato dal Claude con una faccia adiacente all'obbiettivo stesso; nel primo caso i raggi si riflettono all'esterno del prisma e le immagini sebbene sufficientemente visibili sono deboli, nel secondo caso i raggi si riflettono totalmente nell'interno del prisma e le immagini sono molto brillanti. Se l'angolo degli specchi è maggiore di 90°, la suddetta coincidenza delle immagini si produce

ugualmente quando l'altezza dell'astro, contata però dal punto più lontano dell'orizzonte, è uguale all'angolo degli specchi; in questo caso il cannocchiale orientato nel piano azimutale dell'astro dev'essere diretto verso il lato opposto a quello dell'astro stesso. Questa disposizione ideata da Unsl e Frič è utile nel caso che le altezze corrispondenti che si vogliono osservare siano piccole, poichè essa richiede un prisma o due specchi molto più corti di quelli che sarebbero necessarî nella precedente disposizione; si ha inoltre il vantaggio che l'orizzonte artificiale può essere meglio difeso dai movimenti dell'aria. Finalmente nel caso di altezze corrispondenti piccole, si potrebbe usare invece dei due specchi, due prismi acromatici collocati dinanzi all'obbiettivo del cannocchiale uno accanto all'altro, in modo da produrre deviazioni in senso opposto e nello stesso piano verticale dei raggi provenienti dal cannocchiale e paralleli all'asse ottico.

La verificazione mediante questo strumento dell'ora data da un orologio, presenta l'inconveniente non lieve che quando si voglia una conferma di essa occorre ripetere la determinazione sopra un altro o parecchi altri astri, ciò che causa una perdita di tempo e protrae la determinazione ad ore spesso incomode; inoltre un colpo di vento che agiti l'orizzonte artificiale, una nuvoletta che copra l'astro, o qualche altro incidente anche di brevissima durata possono impedire la determinazione per un dato astro. Se invece si fa uso per lo stesso scopo dello strumento dei passaggi o del teodolite, le determinazioni degl'istanti dei passaggi dell'astro per i varî fili del reticolo servono di mutua verifica e l'errore medio probabile ne risulta inoltre diminuito.

Se però nel suddetto strumento si usa un prisma, i cui angoli differiscano alquanto uno dall'altro, collocato dinanzi all'obbiettivo in modo che possa ruotare attorno al suo asse di figura (che dev'essere orizzontale e perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale), rivolgendo successivamente ed in ordine conveniente i varî angoli diedri e le faccie del prisma verso l'obiettivo, si potranno osservare le successive coincidenze delle immagini dell'astro producentisi successivamente quando questo raggiunge le altezze uguali ai diversi angoli del prisma.

Se il prisma è triangolare si potranno osservare così sei coincidenze, tre prodotte per riflessione esterna e tre per riflessione interna. Difatti siano $a = 60° + \varepsilon$, $b = 60° + \varepsilon'$, $c = 60° + \varepsilon''$ gli angoli del prisma (necessariamente dovrà essere $a + b + c = 180°$, ossia $\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' = 0$), indico con A , B , C le faccie opposte rispettivamente a questi angoli e chiamo posizione A, posizione a, ecc., quelle posizioni del prisma nelle quali è adiacente all'obbiettivo la faccia A oppure lo spigolo dell'angolo a, ecc. Disponendo il prisma nelle seguenti posizioni si potranno osservare le coincidenze delle immagini dell'astro sorgente quando la sua altezza avrà i valori indicati accanto a ciascuna posizione, essendo n l'indice di rifrazione del vetro del prisma:

Posizione A . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon : 2$
" a . . . $h = 60° + \varepsilon$
" B . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon' : 2$
" b . . . $h = 60° + \varepsilon'$
" c . . . $h = 60° + \varepsilon''$
" C . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon'' : 2$

Determinando gl'istanti di queste sei coincidenze delle immagini quando l'altro sorge e quelli delle sei coincidenze corrispondenti quando l'astro declina, s'avranno sei coppie di valori per la determinazione dell'istante del passaggio dell'astro al meridiano.

Gli angoli a, b, c del prisma devono essere abbastanza diversi affinchè l'intervallo di tempo fra due successive coincidenze sia tanto grande, che sia sempre possibile la registrazione dell'ora ed il cambiamento della posizione del prisma, ma d'altra parte gli angoli a e c non potrebbero essere molto diversi da 60° senza che nelle posizioni A e C nelle quali le immagini si producono per riflessione nell'interno del prisma, la rifrazione dei raggi all'ingresso e all'egresso del prisma stesso produca difetti sensibili di aberrazione cromatica e d'astigmatismo. Siccome poi gl'intervalli di tempo fra le coincidenze nelle posizioni a e B, B e b sono di gran lunga minori di quelli fra le altre coincidenze, occorre rendere questi molto più grandi del necessario affinchè quelli siano grandi a sufficienza.

Si può evitare quest'ultimo inconveniente facendo l'angolo b uguale, almeno approssimativamente a 60°, cioè $\varepsilon' = 0$, $\varepsilon = -\varepsilon''$. In questo caso le coincidenze nelle posizioni b e B del prisma avverrebbero contemporaneamente e non sarebbe possibile osservare che una o l'altra di esse, ma in compenso l'intervallo di tempo fra due coincidenze consecutive qualsiasi è quasi costante, e lo è affatto se $(3n - 1) : 2 = 2$ ossia se l'indice di rifrazione n del vetro è uguale ad 1,67; si può quindi prendere ε e il suo uguale ε'' tanto grandi quanto occorre solamente perchè sia possibile la registrazione dell'ora e il cambiamento della posizione del prisma.

Con questo strumento si può anche eseguire la determinazione dell'ora coll'osservazione d'una sola altezza (media) di un astro, giovandosi della formula:

$$\text{cost} = \frac{\text{sen } h - \text{sen L sen } \delta}{\cos \text{L} \cos \delta}$$

dove L è la latitudine del luogo dell'osservazione e δ la declinazione dell'astro, e si ha sulla medesima determinazione eseguita col teodolite il vantaggio che non occorre determinare l'altezza dell'astro (o misurare in sua vece gli angoli del prisma) piochè essa nel caso del prisma triangolare può assumersi uguale a 60°.

Sia difatti t l'angolo orario dell'astro quando la sua altezza è di 60° e siano $t_1 = t + \theta_1$, $t_2 = t + \theta_2$, ... $t_6 = t + \theta_6$ gli angoli orarî del medesimo quando si osservano le coincidenze delle immagini nelle varie posizioni suddette del prisma e le altezze dell'astro sono rispettivamente $60° + \varepsilon_1$, $60° + \varepsilon_2$, ... $60° + \varepsilon_6$. La suddetta relazione dà:

$$\text{cost cos } \theta_1 - \text{sent sen } \theta_1 = \frac{\text{sen } 60° \cos \varepsilon_1 + \cos 60° \text{ sen } \varepsilon_1 - \text{sen L sen } \delta}{\cos \text{ L cos } \delta}$$

e le analoghe relazioni per gli altri valori dei θ ed ε.

Sostituendo ai seni e coseni dei piccoli archi θ_1, ε_1, ecc., gli archi stessi e l'unità, indicando co γ'_1, γ''_1, γ'_2, ecc., le piccole quantità che occorre aggiungere ai primi e secondi membri delle suddette eguaglianze perchè essi rimangano invariati nonostante queste sostituzioni e sommando si ha:

$$6 \text{ cost} + (\theta_1 + \ldots + \theta_6) \text{sent} + (\gamma'_1 + \ldots - \gamma''_6) = 6 \frac{\text{sen } 60° - \text{sen L sen } \delta}{\cos \text{ L cos } \delta}$$

mentre la suddetta relazione dà per $h = 60°$:

$$\text{cost} = \frac{\text{sen } 60° - \text{sen L sen } \delta}{\cos \text{ L cos } \delta}$$

Dev'essere quindi:

$$(\theta_1 + \theta_2 + \ldots + \theta_6) \text{ sent} + (\gamma'_1 - \gamma''_1 + \ldots - \gamma''_6) = 0$$

ossia:

$$\frac{t_1 + t_2 + \ldots t_6}{6} = t - \frac{\gamma' - \gamma''_1 + \ldots + \gamma'_6 - \gamma''_6}{6 \text{ sent}}$$

Quindi la media degli angoli orarî dell'astro negli istanti delle sei coincidenze delle immagini è uguale all'angolo orario dell'astro quando la sua altezza è di 60°, con una piccola correzione dovuta all'aver preso gli archi e l'unità invece dei seni e coseni, ed altresì al fatto che $dh : dt$ varia col variare di h. Questa correzione diverrebbe del tutto trascurabile se l'angolo b del prisma fosse approssimativamente uguale a 60° e gli angoli a e c ne differissero tanto poco quanto è possibile colla eseguibilità della osservazione delle tre coincidenze delle immagini formate per riflessione interna o delle altre tre. Quando invece essa non sia trascurabile, converrà dopo corretta approssimativamente l'ora dell'orologio (quando ciò sia necessario) calcolare mediante la suddetta relazione i valori approssimativi di ε_1, ε_2, ecc., poichè θ_1, θ_2, ecc., sono appena approssimativamente noti e calcolare quindi i valori di γ', γ''_1, ecc., almeno per i valori maggiori degli ε e dei θ poichè per i minori essi risulterebbero trascurabili.

La perpendicolarità degli spigoli del prisma rispetto all'asse ottico del cannocchiale è necessaria, almeno approssimativamente, affinchè sia $\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' = 0$, ed inoltre affinchè la coincidenza delle immagini avvenga quando l'al-

tezza apparente dell'astro è uguale all'angolo delle superfici riflettenti; questa perpendicolarità si può verificare nel modo solito mediante l'oculare di Gauss.

Ho costruito questo strumento piuttosto imperfettamente e per le determinazioni col metodo delle altezze corrispondenti, che richiede solo l'invariabilità della posizione delle varie parti di esso strumento, e mi sono servito di un prisma di Ernecke per uso di scuola, (e perciò non molto preciso) leggermente piramidale, i cui angoli differivano alquanto da 60°. Su ciascuna delle sue basi ho fissato con mastice un'armatura formata da una lamina triangolare d'ottone con una fascetta alta circa 2 mm. che si adattava comodamente sulle faccie del prisma; sulla faccia esterna di ciascuna di queste armature era fissata perpendicolarmente, nel mezzo, solidamente, un'astina ben cilindrica d'acciaio e nei tre angoli erano impiantate tre piccole viti che attraversavano la lamina e s'appoggiavano sulla base del prisma. Stringendo una di queste astine (destinate a servire d'asse di rotazione) entro un cuscinetto coll'asse verticale, collocavo dinanzi al prisma un cannocchiale col quale osservavo le immagini degli oggetti riflesse da ciascuna faccia, e riscaldando l'armatura e fondendo il mastice di Golaz che diveniva molto fluido, spostavo le tre viti suddette finchè le immagini degli oggetti variavano il meno possibile d'altezza rispetto al reticolo quando una faccia veniva sostituita dalle altre; ripetevo poi l'operazione sull'altra armatura ed ottenni così che l'asse di rotazione fosse parallello a tutte tre le faccie del prisma.

Feci saldare inoltre ai due lati del tubo del cannocchiale, presso l'obbiettivo, due orecchie d'ottone col lato esterno piano e verticale sulle quali erano avvitate due aste d'ottone sporgenti circa 5 cm. dall'estremità del cannocchiale ed aventi ciascuna presso l'estremità libera un incavo angolare nel quale si adagiava l'asse del prisma; una di queste aste poteva essere spostata alquanto prima di essere serrata dalle viti, in modo che era possibile disporre l'asse suddetto perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale.

Questo, come nel caso del prisma fisso, poteva ruotare attorno ad un asse orizzontale portato da un sostegno con tre piedi a viti calanti, per mezzo delle quali era possibile ottenere che lo spigolo del diedro riflettente fosse ben orizzontale e che quindi le due immagini fossero sulla stessa verticale e venissero a coincidere invece di passarsi accanto. Potevo con questo strumento osservare quattro coincidenze delle immagini per astro sorgente o declinante, le altre due si producevano fuori del campo ed erano osservabili solo spostando alquanto l'orientazione del cannocchiale.

Un altro modo di far ruotare il prisma sarebbe quello di praticare attorno al suo asse di figura un foro di circa 2 mm. di diametro nel quale verrebbe infilato l'asse d'acciaio.

Se il prisma anzichè triangolare fosse pentagono, esagono, ecc. (cavo o massiccio), non esattamente equiangolo, si potrebbero osservare 5, 6, ecc. coincidenze delle immagini d'un astro disponendo il cannocchiale nel modo

proposto da Unsl e Frič, cioè rivolto verso il lato opposto all'astro; l'altezza media dell'astro negl'istanti delle varie coincidenze sarà $2\pi : n$; se il prisma fosse quadrangolare e non esattamente equiangolo, due angoli sarebbero maggiori, due minori di 90° e si richiederebbe un orientamento opposto del cannocchiale nei due casi.

Gnomone con foro anulare. — In una Nota precedente (Rend. Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904) ho indicato che usando come stilo del gnomone una lamina opaca con foro circolare tale che il numero di millimetri che ne misura il diametro sia uguale alla radice quadrata del numero di metri che misura la distanza dal foro dell'immagine solare prodotta da questo, essa immagine è molto meglio definita del consueto (tanto che riescono visibili le macchie solari) e l'esattezza colla quale si può apprezzare l'istante del suo contatto colla linea meridiana è molto aumentata.

Che nell'immagine del sole prodotta da un foro in lamina opaca possano essere visibili le macchie solari non è punto nuovo, poichè già Fabricius contemporaneo di Galileo le aveva osservate in tal modo e ne aveva studiato il moto (Secchi, *Le Soleil*).

Inoltre nel giornale inglese *Nature*, (vol. 40, p. 584) Lord Rayleigh accennando ad una Nota piú estesa (Philos. Magaz. 1880?) che non ho potuto trovare, osserva che un forellino può dare ottime immagini fotografiche, e che per un foro di 1 : 16 di pollice la distanza piú opportuna della lastra è di 9 piedi.

Finalmente in un manualetto Hoepli (L. Sassi. La Fotografia senza obiettivo. 1905) è indicata una formola del Colson: d^2 mm. $= 0{,}00081$ F mm. dove d è il diametro del foro, F la distanza della lastra.

Comunque, non pare che tale relazione sia mai stata applicata al caso del gnomone, perchè anche l'autorevole e diffuso Annuaire du Bureau des Longitudes, nel capitolo *Cadrans solaires* considera e consiglia un gnomone con foro di 10 mm. che formi l'ombra su di una parete alla distanza di 50 cm. A tale distanza, molto piccola, lo spostamento dell'immagine è molto lento e tanto più necessario sarebbe che essa avesse i contorni per quanto è possibile ben definiti, ciò che s'otterrebbe secondo la relazione suddetta quando il foro fosse di circa 1 mm. di diametro. In questo caso sarebbe forse utile di aumentare la velocità apparente dello spostamento della immagine osservando questa con una lente d'ingrandimento, mentre questa invece riesce di poca o nessuna utilità nel caso d'immagini che si formano a grande distanza dal foro, perchè l'aumento della velocità suddetta è compensato dall'aumento di larghezza della sfumatura dell'orlo dell'immagine.

Un foro che soddisfi alla suddetta relazione è molto minore di quelli generalmente in uso, quindi l'immagine solare prodotta da esso è proporzionalmente meno brillante e siccome inoltre la chiarezza di questa decresce proporzionalmente all'inverso della distanza (come è facile vedere e come dimostrai

nella Nota suddetta) le immagini che si formano a distanza di parecchie diecine di metri sono quasi affatto invisibili in ambienti mediocremente illuminati, ed occorre riceverle in una specie di camera oscura affinchè siano visibili.

Si ottiene un'ombra molto più brillante col contorno ugualmente netto se si usa invece del foro circolare un foro anulare, nel quale la differenza dei raggi (o larghezza della parte trasparente) soddisfi alla suddetta relazione, cioè sia:

$$r - r' \text{ (mm.)} = \sqrt{\text{D (metri)}}$$

oppure qualunque sia l'unità di lunghezza prescelta:

$$r - r' = \sqrt{\text{D}\mu}$$

dove μ è il millesimo di millimetro e deve essere espresso nella stessa unità degli r e D.

In tali condizioni la chiarezza della parte luminosa dell'ombra si può aumentare alquanto coll'aumentare r ed r' ed essa inoltre decresce proporzionalmente ad $1 : \sqrt{\text{D}}$ quando cresce la distanza e decresce quindi molto meno rapidamente che nel caso del foro circolare.

Nel caso del foro anulare l'elemento costituente la parte illuminata dell'ombra è l'anello brillante prodotto sullo schermo da ciascun punto della superficie visibile del sole, esso è geometricamente di grandezza uguale al foro se lo schermo è a questo parallelo, ma è circondato da un'aureola di luce difratta tanto più estesa quanto minore è la larghezza del foro. La relazione suddetta dà, almeno approssimativamente, le dimensioni per le quali la larghezza totale dell'anello brillante suddetto, tenuto conto della luce difratta, è minima e quindi il contorno esterno della parte illuminata è meno sfumato.

La dimostrazione nel caso di una fessura rettilinea è quasi identica a quella riferita pel foro circolare e presenta lo stesso grado d'incertezza riguardo al valore della costante; nel caso di r ed r' finiti, la suddetta relazione non è che approssimativa e diviene certamente inesatta nel caso di $r' = 0$ ossia nel caso di un foro circolare perchè fornisce un valore r doppio di quello trovato colla prima relazione.

Le ombre prodotte dai fori anulari possono presentare apparenze che rammentano quelle ottenute nella celebre esperienza di diffrazione eseguita da Fresnel in presenza di Poisson, e rammentano altresì quelle che si osservano in alcune fotografie ottenute coi primi tubi Röntgen.

Se lo schermo è molto vicino al foro anulare, si osserva su di esso un anello brillante di grandezza all'incirca uguale a quella del foro stesso; se però si va allontanando lo schermo, il cerchio oscuro centrale va diminuendo finchè scompare ed è poi sostituito da un cerchio brillante di diametro crescente se

cresce ancora la distanza dello schermo dal foro. Così nella parte centrale del l'ombra che corrisponde al disco opaco centrale del foro si ha più luce che non nei punti presso l'orlo che corrispondono alla parte trasparente del foro stesso. Ciò avviene evidentemente perchè quando la grandezza apparente del maggior diametro del foro è minore di quella del sole, visti entrambi dal centro dell'ombra e dai punti circonvicini, il foro apparisce per intero proiettato sul sole e quindi essi punti ricevono luce dall'intera area del foro mentre i punti vicini all'orlo dell'ombra ricevono luce solo da quella parte del foro che apparisce proiettata sul sole. Analogamente l'ombra solare di un anello opaco presenta un cerchio centrale illuminato se lo schermo è vicino ed un cerchio centrale opaco se lo schermo è sufficientemente lontano.

Ho fatto molte prove con fori anulari di vario diametro e larghezza e con fessure rettilinee di varia larghezza, uguale in entrambi i casi a $\sqrt{D\mu}$, per distanze varianti da 1 a 20 metri, osservando alternativamente e talora contemporaneamente le ombre prodotte da essi fori o fessure e quelle prodotte da fori circolari di diametro uguale a $\sqrt{D\mu}$ e risultò che i contorni dell'ombra erano in entrambi i casi egualmente netti, mentre quando il diametro del foro circolare era tale che le ombre fossero tanto brillanti quanto quelle prodotte da fori anulari queste avevano contorni meglio definiti; non mi è parso che tale confronto fosse però suscettibile di misura esatta.

Mi assicurai altresì con molte prove che l'inclinazione dei raggi solari sul piano del foro (la quale varia al variare delle stagioni) non nuoce alla definitezza dei lati del contorno dell'immagine che vengono a contatto colla linea meridiana; è però opportuno che il piano del foro sia perpendicolare al meridiano, e che il disco opaco centrale sia ben centrato dimodochè la larghezza della parte trasparente sia costante.

Credo utile aggiungere che le determinazioni del mezzogiorno vero eseguite col gnomone descritto nella Nota suddetta (con foro circolare di 2,5 mm. di diametro e di distanza dell'immagine, che si produceva sul pavimento variante da 3 a 6 metri) eseguite negli ultimi due anni, furono quasi sempre d'accordo colle determinazioni eseguite col cannocchiale a doppio campo e col metodo delle altezze corrispondenti, fino al minuto secondo. Un esattezza alquanto minore risultò verso il solstizio d'estate, sia per la piccolezza della distanza dell'immagine del foro, sia per imperfezione delle linee meridiane.

Il diametro trasversale dell'immagine solare in inverno era molto maggiore della distanza fra le due rette da me tracciate simmetricamente rispetto alla linea meridiana, e per determinare il mezzogiorno vero osservavo gli istanti dei quattro contatti dei due lembi delle immagini colle due linee suddette; in alcuni tratti tracciai la bisettrice, cioè la meridiana, e determinai gl'istanti dei sei contatti dei due lembi delle immagini colle tre rette, e presi sempre la media di questi istanti come mezzogiorno vero. Questa moltiplicità di osservazioni era di solito superflua, poichè lo stesso risul-

tato si otteneva da una sola coppia simmetrica qualsiasi di esse osservazioni.

Per osservare il contatto dei lembi un po' sfumati della immagine colle linee suddette (la cui grossezza non era trascurabile e non era neppure costante) ho adottato talora la semplice disposizione seguente che mi è parsa vantaggiosa.

Un quadrato di carta oliata o paraffinata, in modo che fosse translucida, di circa 10 cm. di lato, era piegato parallellamente ad un lato in due parti disuguali, p. es. un terzo e due terzi, in modo che esse formassero un angolo ottuso, e veniva collocato colla faccia maggiore sul pavimento, coll'apertura dell'angolo rivolta dalla parte del sole, e collo spigolo perpendicolare alla linea meridiana, in modo che l'immagine solare si formasse metà sul pavimento, metà sulla carta oliata; notavo gl'istanti nei quali spariva la discontinuità fra ciascun lembo della mezza immagine e la linea meridiana o le due linee simmetriche che erano ben visibili per effetto della translucidità della carta, e prendevo come al solito la media di questi tempi.

Fisica. — *Sull' effetto fotoelettrico nell' Antracene.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Corrispondente A. Sella.

In una Nota precedente (1) riferendo sul comportamento fotoelettrico dell' Antracene e di alcune sostanze affini studiato col solito metodo usato da Elster e Geitel, da Schmidt ecc., rilevavo come ripetendo più volte *di seguito* la determinazione della dispersione dell' elettricità negativa sotto l'influenza della luce dell' arco voltaico, questa dispersione continuamente diminuisce, accennando così ad una specie di *stanchezza* che dopo parecchie ore di riposo scompariva quasi completamente.

Scopo di questa seconda Nota è quello di riferire su ulteriori esperienze intese a confrontare l' effetto fotoelettrico dell' antracene con quello dello zinco e ad indagare sopratutto la causa della diminuzione di questo effetto. Dietro suggerimento del prof. Sella, mi sono servito di una disposizione sperimentale analoga a quella da lui ideata per lo studio dei casi di radioattività variabile, disposizione che permette di studiare con continuità l' andamento dell' effetto fotoelettrico durante l' esposizione alla luce.

Sul piattello Q di un isolatore di Mascart è disposto uno strato (raggio = 9 centimetri) della sostanza da studiare, di fronte a questo strato, a circa mm. 9 di distanza vi è una rete R metallica in comunicazione con un cilindretto sottile di rame R′ il quale trovasi in una cassetta metallica

(1) Rend. Acc. Lincei, XV, 1° sem. 1906, p. 355.

K comunicante col suolo; sul fondo di K, trovasi un preparato D di radiotellurio; il piatto Q è caricato a circa 320 Volta da una batteria B′ di accumulatorini il cui polo + è al suolo; sulla rete R con una lente di quarzo L e uno specchio metallico S si fa arrivare la luce di un arco Voltaico A. La rete R comunica anche con un elettrometro E di Bohnenberger a foglia d'oro F ($8 \times 0{,}05$ cm.) i cui due piattelli PP′ sono caricati a $\pm$ 80 Volta da un'altra batteria B coll'intermediario di due tubi TT′ ripieni di acqua distillata.

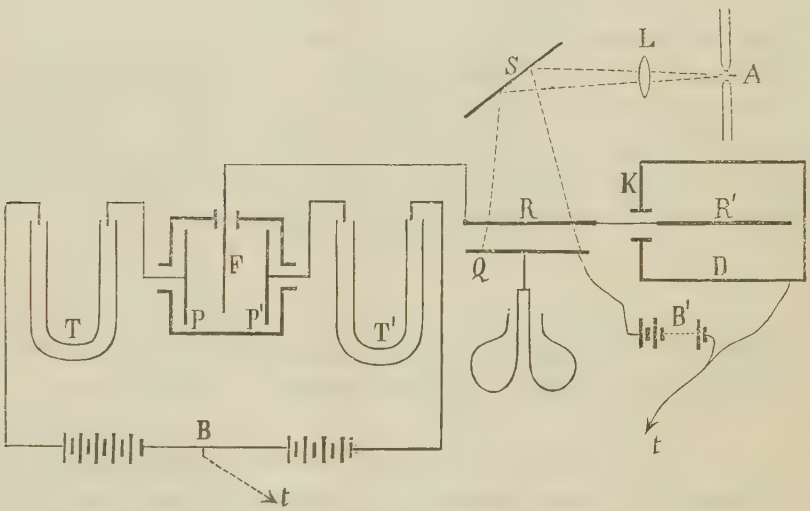


Fig. 1.

Ora se il potere radioattivo della sostanza D posta in K sotto R′ è scelto in modo che per la distanza DR′ sia valida ancora la legge di Ohm, avremo in K una valvola che scaricherà il sistema R-R′-elettrometro di una quantità di elettricità proporzionale al potenziale cui detto sistema è salito sotto l'azione della sostanza fotoelettrica posta su Q; in pratica l'equilibrio fra la carica acquistata da RR′ e la quantità di elettricità tolta dal sistema in K si stabilisce abbastanza presto, quindi le indicazioni dell'elettrometro sono in ogni istante proporzionali all'attività jonizzante della sostanza che si studia.

Volendo confrontare l'effetto fotoelettrico dell'antracene con quello dello zinco, ho sperimentato dapprima con quest'ultimo; nel caso di una sostanza che, nell'intervallo di tempo che dura una misura (20′ al massimo), non subisca una diminuzione apprezzabile dell'effetto fotoelettrico, come per esempio lo zinco, noi potremo scrivere:

$$\frac{dV}{dt} = -kV + \alpha \qquad (1)$$

se con V indichiamo il potenziale dato dall' elettrometro, con t il tempo contato dall'istante in cui si carica Q e si toglie R dalla comunicazione col suolo, con k una costante dipendente dall' attività della sostanza radioattiva D e dalla capacità del sistema, e finalmente con α una costante dipendente dall'intensità dell' effetto fotoelettrico nella sostanza studiata.

Integrando la (1) colla condizione che sia per $t = 0$ anche $V = 0$, ottengo:

$$V = \frac{\alpha}{k}(1 - e^{-kt}). \tag{2}$$

Per calcolare i valori di α e k si può procedere così: si comincia coll'assumere per $\frac{\alpha}{k}$ il valore massimo osservato di V, in base a questo si calcolano i valori di k corrispondenti a tutte le coppie di valori di V e t ottenuti dall' esperienza; colla media di tutti questi valori di k, si ricalcola una serie di valori di $\frac{\alpha}{k}$ e fattane la media si ricomincia da capo fino a raggiungere che lo scartamento fra i valori calcolati ed osservati di V sia inferiore agli errori inevitabili di osservazione.

Ecco, per esempio, la tabella relativa ad una lamina di zinco amalgamato di fresco; il tempo t è espresso in secondi, il potenziale V dell'elettrometro in Volta:

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	74	75,0	+ 1,0	420	243	242,0	— 1,0
30	126	128,3	+ 2,3	480	240	242,0	+ 2,0
45	163	164,6	+ 1,6	540	241	242,0	+ 1,0
60	196	186,3	— 9,7	600	241,5	242,0	+ 0,5
120	212	215,4	+ 3,4	660	242	242,0	0
180	228	229,9	+ 1,9	720	243	242,0	— 1,0
240	240	239,8	— 0,2	780	241,5	242.0	+ 0,5
300	242	241,5	— 0,5	840	242	242,0	0
360	241	241,9	+ 0,9	—	—	—	—

I valori calcolati di V sono ottenuti mediante la formola:

$$V = 242\,(1 - e^{-0{,}025.t})$$

che è quella che dà la migliore corrispondenza coi valori osservati.

Uno strato esilissimo di scaglie (spessore $= \frac{1}{50}$ di mm.) di Antracene purissimo della Badische Anilin-Gesellschaft di Ludwigshafen deposto sul-

l'acqua è fortemente fotoelettrico e non presenta la solita diminuzione d'effetto. Ecco i numeri relativi:

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	70	69,8	− 0,2	420	223,5	225	+ 1,5
30	115	119,3	+ 4,3	480	224	225	+ 1,0
45	150	153,0	+ 3,0	540	224	225	+ 1,0
60	173	173,3	+ 0,3	600	226	225	− 1,0
90	199	200,3	+ 1,3	660	225	225	0
120	215	213,7	− 1,3	720	224	225	+ 1,0
180	221,5	223,0	+ 1,5	780	225,5	225	− 0,5
240	225	224,6	− 0,4	840	225	225	0
300	225	224,9	− 0,1	—	—	—	—
360	225	225	0	—	—	—	—

I valori calcolati di V sono ricavati dalla formola:

$$V = 225\,(1 - e^{-0{,}025.t}).$$

Paragonando questa colla formola relativa allo zinco ottengo:

per lo Zinco : $\alpha = 6{,}050$,
e per l'Antracene : $\alpha = 5{,}625$,

donde si vede come l'effetto fotoelettrico per l'Antracene non sia molto differente da quello per lo Zinco.

Se ora invece consideriamo uno strato erto di Antracene e lo cimentiamo allo stesso identico modo, vediamo che i valori di V dati dall'elettrometro dapprima crescono rapidamente col tempo fino ad un massimo per poi diminuire meno rapidamente tendendo asintoticamente a zero secondo una legge che è molto ben rappresentata dalla formola:

$$V = A\,(e^{-h.t} - e^{k.t}) \quad (1).$$

Ecco per esempio una serie di osservazioni ottenute con un campione di Antracene di Kahlbaum (semplicemente *puro*) disposto in uno strato di 3 millimetri.

(1) Non è difficile rendersi fino ad un certo punto ragione teoricamente di questa formola quando si tenga conto che, come vedremo subito, questa diminuzione di effetto fotoelettrico è dovuta al formarsi di elettricità positiva sulla faccia dello strato di Antracene esposta alla luce.

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	43	42,9	— 0,1	360	—	26,6	—
30	63	65,6	+ 2,6	420	—	19,7	—
45	80	79,8	— 0,2	480	14	14,6	+ 0,6
60	86	86,6	+ 0,6	540	11	10,7	— 0,3
90	—	87,7	—	600	9	8,0	— 1,0
120	82	81,4	— 0,6	660	—	5,9	
180	63	63,8	+ 0,8	720	5	4,3	— 0.7
240	48	47,8	— 0,2	780	3	3,2	+ 0,2
300	36	35,5	— 0,5	—	—	—	—

I valori di V calcolati vennero ottenuti colla formola:

$$V = 160\,(e^{-0,005.t} - e^{-0,027.t}).$$

La prima spiegazione di questa diminuzione dell'effetto fotoelettrico che si presenta alla mente, è quella di ammettere che il Diantracene ($C_{28}\,H_{20}$) in cui si trasforma alla luce ultravioletta l'Antracene ($C_{14}\,H_{10}$), sia allo stato solido che di soluzione secondo il processo riversibile

$$2\,C_{14}\,H_{10} \underset{\text{allo scuro}}{\overset{\text{alla luce}}{\rightleftharpoons}} C_{28}\,H_{20}\,,$$

sia privo di effetto fotoelettrico. Stanno però contro questa spiegazione i seguenti fatti:

I. Secondo le ricerche di Luther e Weigert ([1]) questa trasformazione avviene molto più lentamente di quello che corrisponderebbe alla velocità con cui l'effetto fotoelettrico diminuisce;

II. ([2]) Le soluzioni di Antracene in benzolo comune, in anisolo ecc. non presentano diminuzione dell'effetto fotoelettrico;

III. Questa diminuzione si nota anche pel Fenantrene del quale non si conosce una trasformazione del genere di quella dell'Antracene;

IV. Un'esposizione anche di 10′ alla luce dell'arco dell'Antracene scarico non produce una diminuzione sensibile dell'effetto fotoelettrico, sebbene nelle condizioni solite dell'esperienza (cioè coll'Antracene carico) in 10′ l'effetto dovrebbe ridursi a meno di $^1/_3$ del valore iniziale.

Mi sembra che date le buone qualità dielettriche dell'Antracene si possa spiegare il fenomeno così: Durante l'esperienza l'aria compresa fra Q ed R si ionizza, gli ioni negativi vanno su R e i positivi si depositano sull'Antracene, formano su di esso uno strato di elettricità positiva che finisce

([1]) Zeit. f. phys. Chemie, 1905, LI, p. 297.

([2]) Vedi mia Nota precedente.

per annullare il campo fra la superficie dell'antracene e la rete con che cessa la corrente.

Per dimostrare l'attendibilità di questa spiegazione ho fatto diverse esperienze che riporto qui appresso:

Ho preso dell'Antracene della Badisce Anilin Fabrik e ne ho sperimentati quattro strati: I. Uno strato il più esile che ho potuto ottenere spargendo il più uniformemente possibile uno strato di questo Antracene in polvere su dell'acqua (siccome l'Antracene non si bagna nell'acqua, è facile ottenere così una pellicola esilissima di esso formata di uno strato di granuli di $\frac{1}{50} - \frac{1}{20}$ di mm. di diametro) e poi facendo evaporare l'acqua; II. Uno strato di $\frac{1}{2}$ mm. di spessore; III. Uno strato di un millimetro; IV. Uno strato di 3 millimetri. I risultati ottenuti sono i seguenti;

	I			II			III			IV		
t	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.
15	49	46,2	− 2,8	36	35,6	− 0,4	35	35,6	+ 0,6	32	32,3	+ 0,3
30	74	79,1	+ 5,1	61	60,5	− 0,5	56	56,7	+ 0,7	56	55,5	− 0,5
45	—	101,3	—	75	76,8	+ 1,8	72	71,1	− 0,9	71	69,3	− 1,7
60	113,5	114,6	+ 1,1	90	86,0	− 4,0	79	80,0	− 1,0	72	75,8	+ 3,8
90	132	132,2	+ 0,2	98	97,3	− 0,7	86	87,8	+ 1,8	83	81,8	− 1,2
120	144	140,7	− 3,3	100	101,8	+ 1,8	92	89,2	− 2,8	79	81,0	+ 2,0
180	146	145,9	− 0,1	103	101,0	− 2,0	85	84,7	− 0,3	72	71,8	− 0,2
240	148	146,1	− 1,9	100	96,5	− 3,5	79,4	78	− 1,4	62	60,6	− 1,4
300	—	145,4	—	92	91,6	− 0,4	—	71,3	—	—	50,7	—
360	143	144,7	+ 1,7	87	86,8	− 0,2	—	65,3	—	43	42,5	− 0,5
420	144	143,2	− 0,1	84	82,9	− 1,8	60	59,7	− 0,3	—	35,5	—
480	—	143,1	—	81	77,9	− 3,1	56,5	54,5	− 2,0	31	29,8	− 1,2
540	—	142,2	—	75	73,9	− 1,1	—	49,8	—	26	24,9	− 1,1
600	142,5	141,0	− 1,5	70	70,0	0,0	47	45,6	− 1,4	20	20,6	+ 0,6
660	—	140,4	—	67	66,2	− 0,8	40	41,7	+ 1,7	—	17,5	—
720	139	139,7	+ 0,7	60	62,9	+ 2,9	—	38,1	—	—	14,5	—
780	139	138,8	− 0,2	58	59,5	+ 1,5	35	34,8	− 0,2	12	12,0	0,0
840	—	138,0	—	—	56,4	—	33	31,8	− 1,2	10	10,1	+ 0,1
900	136	137,1	+ 1,1	—	53,4	—	—	29,1	—	9	8,4	− 0,6
960	135	136,4	+ 1,4	—	50,6	—	27	26,7	− 0,3	7	7,0	0,0
1020	136	135,5	− 0,5	46	47,9	+ 1,9	26	24,3	− 1,7			
1080	—	134,7	—	—	45,6	—	20	22,2	+ 2,2			
1140	132	133,8	+ 1,8	43	43,1	+ 0,1	21	20,3	− 0,7			
1200	132	133,1	+ 1,1	41	40,8	− 0,2	18	17,6	− 0,4			

I valori riportati nelle seconde colonne di ciascuna serie vennero calcolati colle formole:

per lo strato I : $V = 150\,(e^{-0,0001.t} - e^{-0,025.t})$

» » II : $V = 120\,(e^{-0,0009.t} - e^{-0,025.t})$

» » III : $V = 112\,(e^{-0,0015.t} - e^{-0,027.t})$

» » IV : $V = 125\,(e^{-0,003.t} - e^{-0,025.t})$

Riportando graficamente i valori calcolati otteniamo il seguente diagramma, ove sulle ascisse sono riportati i tempi in 1′ e sulle ordinate i potenziali in Volta segnati dall' elettrometro.

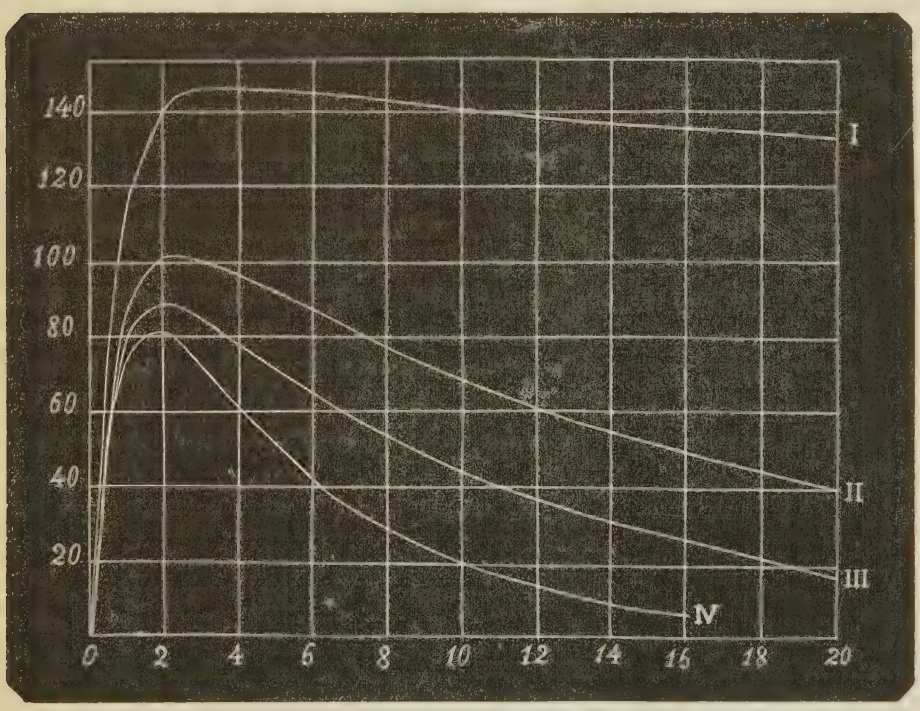


Fig. 2.

Man mano dunque che lo strato superficiale direttamente agente è separato dal piattello di carica da uno strato di dielettrico di spessore più grande, la diminuzione dell' effetto fotoelettrico si fa più sentire.

Come abbiamo visto, invece uno strato di $\frac{1}{50}$ di millimetro deposto sull' acqua non presenta diminuzione di effetto fotoelettrico; di più uno strato come il II deposto su paraffina anzichè su rame ed esposto per 3′ alla luce carico perde quasi totalmente il suo effetto fotoelettrico.

Sperimentando su diversi campioni di Antracene di Kahlbaum e di Hoescht $^{a}/_{M}$, e su campioni di Fenantrene di T. Schuchardt ho ottenuto dei risultati completamente analoghi.

Ad ogni modo è facile dimostrare coi soliti metodi che sulla faccia dell' Antracene esposta alla luce si ha effettivamente una carica positiva.

Così si trova che un piccolo piano di prova montato su un manico ben isolante precedentemente portato a contatto con la superficie dell' Antracene quando questo ha perduto quasi del tutto il suo effetto fotoelettrico, è sempre carico positivamente, anzi questa carica entro certi limiti aumenta colla durata dell' esposizione dell' Antracene alla luce sotto carica.

Sperimentando coll'Antracene puro (Badische Anilin-Fabrik) fuso si trova sempre una diminuzione dell' effetto fotoelettrico minore che non quando si prova con uno strato di egual spessore dello stesso Antracene, ma a scaglie, l' andamento dei potenziali segnati dall' elettrometro può ben rappresentarsi colla formola:

$$V = 185\ (e^{-0,0009.t} - e^{-0,025.t});$$

questa minore diminuzione dell'effetto fotoelettrico è forse dovuta al fatto che, malgrado ogni cura nella fusione dell' Antracene su rame, non si riesce mai ad avere un preparato molto isolante.

Come ultima riprova dell' attendibilità della spiegazione addotta citerò quest' esperienza che mi sembra decisiva: Preso uno strato di 3 mm. di Antracene purissimo della Badische Anilin-Fabrik e cimentatolo al solito modo, ottengo questa serie di numeri:

t	V	t	V	t	V
15	35	240	61	660	17
30	55	300	49	720	14
45	66	360	40	780	10
60	73	420	34	840	10
90	80	480	28,5	900	7
120	80	540	24	960	6
180	70	600	20		

Pongo subito dopo il piattello Q al suolo, carico negativamente la rete R e per 10′ lascio l' Antracene esposto alle radiazioni di 20 mmgr. di bromuro di Radio, ermeticamente chiuso in un tubetto di vetro; riesaminando

di nuovo questo Antracene immediatamente dopo questo trattamento ottengo:

t	V	t	V	t	V
15	35	240	60	660	17
30	58	300	50	720	15
45	73	360	44	780	12
60	80	420	36	840	11
90	85	480	30	900	8
120	82	540	25	960	7
180	72	600	20		

cioè una serie completamente analoga alla precedente. Con questo trattamento si riesce in 10′ a ritornare nelle condizioni precedenti anche un preparato di Antracene che, per lunga esposizione alla luce carico, abbia completamente perduto il suo effetto fotoelettrico, giacchè il preparato di Radio scarica la superficie dell'Antracene che gli è stata esposta.

Mineralogia. — *Sull'epidoto dei dintorni di Chiavriè, presso Condove, nella valle di Susa.* Nota di Ferruccio Zambonini, presentata dal Socio G. Strüver.

In un'escursione eseguita nell'autunno del 1904 nei dintorni di Condove insieme al mio amico ing. S. Franchi raccolsi nel letto del torrente Sessi, nei pressi della borgata di Chiavriè, una bella epidosite, in parte compatta, in parte, invece, costituita da fascetti di cristalli di epidoto, intramezzati da alcuni elementi di albite e da ciuffetti di clorite verde cupa. Sulla provenienza esatta di questa epidosite nulla posso dire: è, però, più che probabile che venga dalle vicinanze, se si pensa che in esse si trovano delle potenti masse di serpentine, che giungono anche a contatto con le prasiniti, e nelle quali ho raccolto in posto delle bellissime granatiti. Come è noto, è in condizioni simili che si trovano molti degli epidoti finora descritti delle Alpi Piemontesi. Inoltre Jervis (1) ricorda « l'epidoto verde e verde-giallo in vene entro steaschisto, vicino al casale di Ciampambiard (2) » al nord di Chiavriè e sulla sinistra della Doria Riparia.

I cristalli di epidoto rinvenuti nelle fessure della epidosite del vallone Sessi sono abbastanza interessanti per il loro habitus tutt'altro che

(1) Corrisponde evidentemente a Campambiardo della carta dell'Istituto geografico militare.

(2) *I tesori sotterranei dell'Italia.* Parte I, pag. 54.

frequente negli epidoti piemontesi finora studiati, e per la presenza di qualche forma rara, cosicchè non mi sembra inutile il darne una breve descrizione.

Il colore dei cristalli studiati è, per lo più, giallo tendente al verdastro, raramente è verde deciso. Le dimensioni sono variabilissime: dei cristalli bacillari profondamente aderenti alla roccia raggiungono fino 20 mm. di lunghezza secondo l'asse *b*, ma sono malissimo conformati: i cristallini belli e terminati ad un estremo di *b* sono piccoli e rari.

Le forme osservate sono le seguenti: M }001{, P }010{, T }100{, *z* {110{, *k* }012{, *o* }011{, *e* }101{, *m* }102{, *ψ* }$\bar{4}$01{, {$\bar{5}$02{ , }2$\bar{5}$.0.12{, *l* }$\bar{2}$01{.

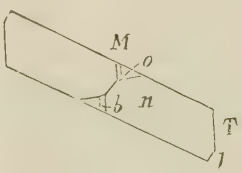


Fig. 1.

r }$\bar{1}$01{, *i* }$\bar{1}$02{, *σ* }$\bar{1}$03{, *d* {111{, *n* }$\bar{1}$11{, *b* }2$\bar{3}$3{. Si hanno, dunque, 18 forme semplici. }001{ è la forma dominante in tutti i cristalli: {100{ ha grandezza variabile, essendo ora molto piccola, ora, invece, discretamente

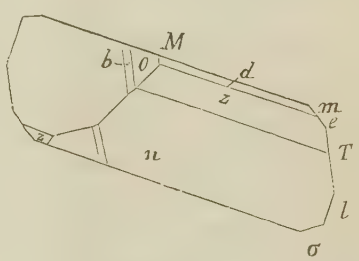


Fig. 2.

grande, anzi la più estesa delle forme della zona [010] dopo la base. }010{ è abbastanza rara e si rinviene sempre con faccette sottilissime. }110{ si trova in molti cristalli, ma per lo più con facce piccole. Altrettanto è da dire per {011} : }012{ si osserva solo qualche volta, con piccole facce. }101{ è abbastanza frequente, ma sempre con faccette sottili. }102{ è più raro: questa forma non è molto frequente nell'epidoto. Notevole è la presenza nell'epidoto del vallone del Sessi della forma }$\bar{4}$01{: fu rinvenuta in un solo cristallo con una piccola faccia molto brillante, che ha fornito un'esatta misura. Questa forma con simbolo semplice (il che non è frequente nell'epidoto)

fu scoperta da Tarassow (1) nei cristalli del Rothenkopf, e fu poi trovata, in seguito, da Bücking (2) (Knappenwand) e Flink (3) (Nordmarken). Più recentemente (4) io l'ho trovata nell'epidoto di Val d'Ala ed in quello di Guttannen. {$\bar{5}02$} è stata osservata in un solo cristallo con una faccia piuttosto grande: {$\bar{2}01$} ad essa per posizione non molto lontana, era presente ugualmente con una faccia grandina. {$\bar{5}02$} era un po' scabra, si ebbe, perciò, una misura non molto precisa, sufficiente tuttavia, per stabilire con certezza il simbolo. Questa forma fu scoperta dal Bücking in un cristallo d'epidoto della Knappenwand.

Non mi pare che in seguito sia stata più ritrovata in altri giacimenti. Un'altra notevole forma dell'epidoto del torrente Sessi è {$\bar{2}\bar{5}.0.12$} osser-

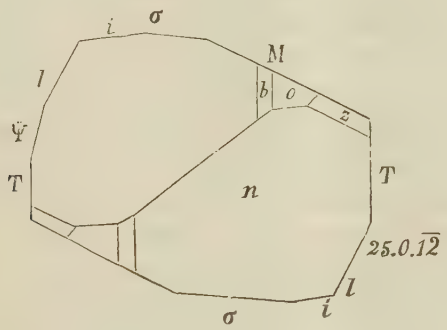


Fig. 3.

vata con una piccola faccia nello stesso cristallo nel quale si trovò {$\bar{4}01$}. Anche questa forma fu scoperta dal Bücking nei cristalli della Knappenwand: più tardi l'Artini (5) la trovò nell'epidoto dell'isola d'Elba. Costantemente presente in tutti i cristalli è {$\bar{2}01$}, con facce nitide e belle, sovente più grandi di quelle di {100}, ma talvolta, invece, molto ridotte. Frequenti sono {$\bar{1}02$} e {$\bar{1}03$} con facce di varia grandezza. Notevole è il fatto che {$\bar{1}01$}, una forma frequentissima ed importante dell'epidoto, non si rinviene nei cristalli del torrente Sessi che molto di rado e con faccie sottilissime. {$\bar{1}11$} domina sempre tra le forme laterali: {111} è abbastanza frequente, ma ha sempre piccole facce: altrettanto è da dire per {$\bar{2}33$}.

(1) *Messungen rother Epidotkrystalle vom Rothenkopf am Schwarzenstein in Tirol.* Verhandl. der russ. min. Gesell. St. Petersburg, 1875 (2), VIII, 1.

(2) *Ueber die Krystallformen des Epidot.* Zeitsch. f. Kryst. 1878, II, 320.

(3) *Mineralogiska Notiser.* I. *Epidot från Nordmarken.* Bihangill k. Svemka Vet. Akad. Handlingar, 1886, XII, Afd. II, No. 2.

(4) *Krystallographisches über den Epidot.* Zeitsch. f. Kryst. 1902, XXXVII, 1.

(5) *Epidoto dell'Elba.* Mem. R. Acc. Lincei, 1887, 380.

I cristalli di epidoto del vallone del Sessi sono sempre molto allungati secondo l'asse *b* e tabulari secondo la base: spesso si riducono a sottilissime tavolette.

La combinazione che più spesso presentano è {001} {100{ {$\bar{2}$01} {$\bar{1}$11} {011} {$\bar{2}$33}; nella zona [010] si aggiungono sovente {$\bar{1}$02} e {$\bar{1}$03}, più raramente anche {101} e {102}: alle forme laterali {110} e {111} e più di rado {012}. Le figure 1-3 rappresentano alcuni dei cristalli più notevoli.

L'epidoto del vallone del Sessi costituisce, fra gli epidoti delle Alpi Piemontesi, un tipo abbastanza caratteristico. Se si mette in relazione questo fatto con quanto ho avuto occasione di notare a proposito dell'epidoto della Rocca Rossa (1) e più recentemente di Passo Bettolina (2), si vede come benchè parecchi degli epidoti piemontesi studiati si presentino in condizioni di giacitura molto somiglianti, pure mostrano delle differenze notevolissime nell'abito cristallino. Aveva quindi completamente ragione il Boeris (3), quando, descrivendo l'idocrasio di Monte Pian Real, notava come lo studiare separatamente le lenti di rocce a granato ed idocrasio non può considerarsi come una minuziosità soverchia, poichè tutte mostrano qualche cosa di speciale. Gli studî di cristallogenesi finora eseguiti su minerali o su composti artificiali hanno dimostrato come variazioni minime, talvolta quasi insensibili, nelle condizioni di formazione possano esercitare influenza grandissima sull'abito cristallino dei cristalli che si formano. È quindi un errore ritenere, come da taluno si fa, che, in condizioni somiglianti di paragenesi, un minerale debba presentare lo stesso abito cristallino. Che la somiglianza dell'abito cristallino possa non avere nulla a che vedere con le condizioni di giacitura era stato fatto notare mezzo secolo fa da Quintino Sella (4), a proposito della calcite di Traversella e del Derbyshire, le quali nell'abito cristallino si somigliano, benchè si presentino in giacimenti molto diversi.

Nella seguente tabella sono riuniti alcuni degli angoli misurati, confrontati con quelli dedotti dalle costanti di Kokscharow:

$$a:b:c = 1{,}5807:1.1{,}8057$$
$$\beta = 64° 36'.$$

Spigoli	Misurati (media)	N	Calcolati
(001):(100) =	64° 38′	7	64° 36′
:(102) =	22 24 ½	2	22 31
:(101) =	34 33	2	34 42

(1) *Krystallographisches über den Epidot*, l. c.

(2) *Sull'epidoto del passo Bettolina, vallone di Verra.* Rend. Acc. Lincei, XII, 2° sem. 1903, pag. 567.

(3) *Idrocrasio del Monte Pian Real.* Atti Soc. Ital. di Sc. Nat. in Milano, 1903, XLII.

(4) *Studi sulla mineralogia sarda.* Mem. Acc. delle Scienze di Torino, 1856.

Spigoli	Misurati (media)	N	Calcolati
(001):($\bar{4}$01) =	103° 3′	1	103° 6′
:($\bar{5}$02) =	94 42	1	94 59
:($\bar{2}\bar{5}$.0.12) =	90 47	1	90 33
:($\bar{2}$01) =	89 27 ½	9	89 27
:($\bar{1}$01) =	63 40	1	63 42
:($\bar{1}$02) =	34 9	2	34 21
:($\bar{1}$03) =	22 10	5	22 21
:($\bar{1}$11) =	75 8 ¾	9	75 12
($\bar{1}\bar{1}$1):(1$\bar{1}\bar{1}$) =	70 17	3	70 25
(001):(110) =	75 47	2	75 45
:(012) =	39 19	1	39 12
:(011) =	58 36	1	58 30
(011):(01$\bar{1}$) =	63 1	1	63 2
(100):(111) =	49 59 ½	1	49 53
:(011) =	77 6 ½	3	77 2 ½
:($\bar{2}$33) =	100 11	4	100 7
:($\bar{1}$11) =	110 50	3	110 56

Specialmente per gli angoli che si riferiscono a {$\bar{1}$11} l'accordo tra esperienza e calcolo non è troppo soddisfacente, benchè le misure sieno assai esatte. Cio non può stupire: essendo l'epidoto costituito da una miscela isomorfa di due silicati, è naturale che le costanti cristallografiche varino a seconda delle proporzioni relative dei due silicati stessi. Dalle numerose misure che in questi ultimi anni ho avuto occasione di eseguire in cristalli di epidoto di diverse località, mi son convinto che anche in questo minerale avviene ciò che è stato osservato in altri (1), che, cioè, le variazioni costanti cristallografiche non dipendono soltanto da differenze nella composizione chimica.

Le ricerche sperimentali del Miers (2) hanno gettato una viva luce sulle variazioni angolari che si osservano in alcuni minerali ed ancor più spesso nei cristalli artificiali. Esse possono anche in qualche modo spiegarci la frequenza di forme a simboli assai complicati, così caratteristica nell'epidoto di alcuni giacimenti.

(1) Per esempio, per non parlare del sanidino che presenta spesso forti oscillazioni angolari nei cristalli di uno stesso giacimento, ricorderò l'anfibolo e la titanite, studiati già da Arzruni e più recentemente anche da me.

(2) *Untersuchungen über die Variation der an Krystallen beobachteten Winkel, speciel von Kalium- und Ammoniumalaun.* Zeitsch. für Kryst. 1904, XXXIX, 220.

Chimica. — *Sulle relazioni fra la fluorescenza e la costituzione chimica delle sostanze organiche.* Nota di L. Francesconi e G. Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Ad R. Meyer (1) si deve il primo tentativo per mettere in relazione la fluorescenza delle sostanze organiche colla loro costituzione chimica e, benchè la sua teoria dei fluorofori non sia in grado di render ragione di tutti i casi di fluorescenza, ciò non toglie il merito al Meyer di averli per il primo coordinati in un insieme armonico e di aver fatta per il primo un'ipotesi abbastanza attendibile per la loro interpretazione.

Una teoria in apparenza più generale fu pubblicata da J. T. Hewitt (2) tre anni dopo, ma essa si dimostrò insufficiente di fronte alle numerose obiezioni che le si possono fare.

Di questo argomento, che nel frattempo era stato variamente discusso, incominciò ad occuparsi anche Kauffmann in occasione delle sue ricerche sullo stato dell'anello benzenico. I suoi studî lo portarono alla conclusione (3) che la molecola di una sostanza fluorescente si compone almeno di due gruppi, ognuno dei quali ha una differente funzione. Il primo gruppo è causa della emissione della luce di fluorescenza: in altre parole è la sede della luminescenza (Kauffmann lo chiama *luminoforo*). Il secondo gruppo è di azione specifica per l'apparire della fluorescenza (Kauffmann lo chiama *fluorogeno*). Quando un gruppo fluorogeno entra in una molecola che ha già potere luminoforo, allora apparisce la fluorescenza. Per esempio un fluorogeno è il carbossile: quando questo si unisce col luminoforo dell'anilina, si forma l'acido antranilico fluorescente. Kauffmann espresse poi più ampiamente in una monografia (4) queste sue idee, raggruppando intorno ad esse numerose regolarità osservate nella costituzione chimica delle sostanze fluorescenti. Queste idee di Kauffmann però, se sostanzialmente sono giuste tanto che si può dire in verità che egli ha messa la questione sulla vera via adatta a farla progredire, pure debbono, a nostro parere, essere in alcuni punti modificate.

In occasione di ricerche da noi eseguite quattro anni fà sopra alcuni derivati dell'anidride naftalica, cominciammo ad occuparci della fluorescenza

(1) R. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chemie, 24, 468 (1897).

(2) J. T. Hewitt, Zeitschr. f. phys. Chemie, 34, 1 (1900).

(3) Kauffmann, A. 344, 30 (1905).

(4) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, vol. XI, fasc. 1-2, (1906); Kauffmann, *Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution.*

in relazione alla costituzione chimica (1). Fu appunto allora (2) che noi esprimemmo l'idea direttrice delle nostre future ricerche in questi termini: « La fluorescenza... sarebbe una duplice funzione di uno speciale aggruppamento (fluoroforo) e della natura e posizione dei gruppi sostituenti ».

Queste ricerche furone poi continuate, come fu già anche avvertito in una breve Nota pubblicata nel 1904 (3). In questa Nota venivano comunicate le osservazioni fatte intorno all'influenza della temperatura sul fenomeno della fluorescenza per le sostanze organiche da noi prese in esame. Si osservò allora come fatto generale che l'innalzamento e l'abbassamento della temperatura producono rispettivamente un indebolimento e un rafforzamento della fluorescenza. Raffreddando le soluzioni alcooliche od eteree di un grande numero di sostanze organiche per mezzo dell'aria liquida, non riuscimmo però mai a notare l'apparizione della fluorescenza in sostanze che non erano fluorescenti a temperatura ordinaria.

Le pubblicazioni di Kauffmann ci hanno spinto ora a render noti i risultati delle nostre osservazioni e ad esprimere su questo argomento la nostra opinione che, sebbene nelle linee generali sia conforme al concetto di Kauffmann, pure da esso si discosta soprattutto per l'interpretazione diversa che noi diamo alla funzione dei gruppi sostituenti.

Dopo aver raccolto un abbondante materiale bibliografico, ci occupammo di esaminare le soluzioni delle più svariate sostanze organiche per assicurarsi se mostrassero o no il fenomeno della fluorescenza.

Siccome la fluorescenza delle soluzioni di molte sostanze organiche fluorescenti è poco visibile, noi cercammo un artifizio per rendere il fenomeno più sensibile. L'artifizio consiste nel far cadere sulla soluzione della sostanza in esame contenuta in una provetta *rinchiusa in una camera oscura* per la sua parte inferiore, il fuoco di una lente convergente di circa 12 cm. di distanza focale, esposta ai raggi solari. Con questa disposizione, le soluzioni di sostanze fluorescenti guardate applicando l'occhio all'apertura della provetta, mostrano un cono luminoso di colore differente da quello della soluzione.

Con questo semplice apparecchio abbiamo così osservato le soluzioni di circa 500 sostanze organiche le più differenti (4) e nelle condizioni le più diverse, cioè in varî solventi, in soluzione neutra, acida e alcalina, a differenti concentrazioni e a differenti temperature. Per maggior sicurezza il cono luminoso della soluzione veniva sempre confrontato col cono presentato dal solo solvente.

(1) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital. 32 (2), 73.

(2) Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 33 (2), 129.

(3) Bargellini, Rend. della Soc. Chim. di Roma, anno II, pag. 124.

(4) Non è qui il caso di fare l'elenco delle sostanze osservate. Diremo solamente che abbiamo scelto sostanze di costituzione semplice, ben definita e comparabili fra di loro. Molte di queste le abbiamo noi stessi preparate e accuratamente purificate.

Abbiamo così avuto spesso occasione di notare che soluzioni di molte sostanze organiche mostrano nettamente un cono di colore diverso da quello della soluzione, mentre le stesse soluzioni ad occhio nudo non presentano il fenomeno della fluorescenza o tutto al più lo presenta in minimo grado. Dobbiamo rammentare a tal proposito ad esempio l'anidride naftalica e la naftalimide delle quali è nota la forte fluorescenza che mostrano quando sono sciolte nell'acido solforico concentrato e per le quali noi abbiamo osservato che anche le loro soluzioni nell'acido acetico, nell'alcool e nell'acetone mostrano chiaramente un cono bleu o verde, mentre le medesime soluzioni ad occhio nudo non presentano affatto fluorescenza. Le soluzioni di carbazolo le quali ad occhio nudo mostrano soltanto una debolissima fluorescenza, presentano invece un intenso cono azzurro. L'acridina, lo stilbene, il difenile, il dinaftite, la 2-7-diossinaftalina e moltissime altre sostanze le cui soluzioni presentano ad occhio nudo soltanto una debolissima fluorescenza, si mostrano invece intensamente fluorescenti.

Uno dei fatti che più degli altri ha richiamata anche la nostra attenzione, è la mancanza di fluorescenza nelle sostanze organiche della serie grassa ed anche nei composti alicíclici nei quali il carattere di sostanza grassa ha la prevalenza sul carattere aromatico.

Se noi consideriamo dunque che nessuna sostanza della serie grassa è fluorescente, ma sono capaci di essere fluorescenti soltanto sostanze che contengono anelli a 5 o 6 membri con doppî legami, ne viene di conseguenza che la fluorescenza prodotta da una sostanza organica è dovuta ad uno stato particolare della molecola che può verificarsi soltanto in anelli con doppî legami.

La capacità di essere fluorescente, secondo il nostro modo di vedere, sarebbe quindi *comune a tutti i composti aromatici* e la ragione dell'essere alcuni di essi fluorescenti ed altri no dovrebbe ricercarsi in certe condizioni alle quali accenneremo fra breve, ma soprattutto nella presenza di gruppi sostituenti, dei quali alcuni favoriscono la fluorescenza (tali sono i gruppi NH_2 , OH , COOH, ecc.), altri invece l'ostacolano (come p. es. il NO_2, il Cl, il Br, ecc.).

Se si ammette dunque che la fluorescenza sia dovuta a speciali modificazioni della molecola che possono avvenire soltanto in nuclei aromatici, la fluorescenza è da riportarsi *forse* ad un fenomeno di tautomeria dovuto ad un semplice movimento di doppî legami: la sostanza aromatica assorbe energia in una forma e la riemette, quando si trova nell'altra forma tautomera, con lunghezza d'onda differente. Con ciò si vede che noi richiamiamo, modificandola, l'idea di Hewitt.

La differenza sostanziale fra il nostro modo di vedere e quello di Kauffmann sta in ciò, che Kauffmann considera per esempio come luminoforo l'anello dell'anilina e quello dell'etere dimetilico dell'idrochinone come se questi fossero anelli speciali, mentre a noi sembra invece più giusto, conforme all'idea sopra

esposta, di considerare in questo caso l'anello benzenico da solo e ritenerlo dotato della capacità di esser luminoforo. Soltanto si dovrà pensare che p. es. l' NH_2 o i due OCH_3 in posizione para, aumentano il potere di luminescenza latente dell'anello benzenico, mentre invece ci sono altri gruppi quali l'NO_2 il Cl, ecc., che lo fanno diminuire.

Confrontiamo ora alcuni idrocarburi fondamentali rappresentanti diversi tipi di nuclei p. es. il benzene, la naftalina e l'antracene. L'antracene è fluorescente. La naftalina non è fluorescente ma per diventar tale basta che si unisca con un NH_2 (le naftilamine sono fluorescenti). Il benzene non solo non è fluorescente, ma non è neppure sufficiente un NH_2 per farlo diventar tale: oltre all'NH_2 è necessario che vi sia presente anche un altro dei gruppi che agiscono in senso favorevole alla fluorescenza, p. es. il COOH (l'acido antranilico è fluorescente). I diversi nuclei dunque hanno differente attitudine alla fluorescenza e vien quindi naturale il pensiero che potere luminescente e potere fluorescente non siano che i diversi gradi di questa attitudine: il potere di luminescenza quindi non sarebbe altro che il potere di fluorescenza latente.

Secondo il nostro concetto dunque: 1) tutti i composti aromatici sono capaci di poter essere fluorescenti; 2) i differenti nuclei (benzene, naftalina, antracene, fenantrene, acridina, tiodifenilamina, ecc. ecc.) hanno un diverso potere fluorescente in alcuni latente perchè più debole, in altri invece appariscente perchè più forte; 3) per comprendere e spiegarsi l'apparire della fluorescenza in una sostanza organica basta tener presente la *natura* dei sostituenti che entrano nella molecola, il loro *numero*, la loro più o meno energica *azione*, la loro *posizione* e probabilmente anche *altre condizioni* (per esempio la natura del solvente) che ora sfuggono, ma che risulteranno da un più esteso confronto fra le sostanze fluorescenti. In queste condizioni ancora incognite si potrà trovare la spiegazione dei fatti che molto bene Formánek [1] ha recentemente messo in luce per una numerosa serie di sostanze coloranti. Se si pensa che il tetrametildiamido-difenilcarbinolo non è fluorescente, mentre invece la pironina, la tiopironina e l'aranciato di acridina sono fluorescenti, se si pensa alla fluorescenza della fluoresceina in confronto alla fenolftaleina e agli altri esempî riportati da Formánek, bisogna concludere col suddetto autore che, affinchè una sostanza colorante sia fluorescente, deve contenere un anello del tipo:

Con ciò si vede che si tornerebbe all'antica idea dei fluorofori di Meyer.

[1] J. Formánek, Zeitschr. f. Farben-Industrie, V, 142 (1906); Chem. Central-Blatt, 1906, I, 1805.

La ragione di questi fatti rimane ancora da ricercare. Rimane da farsi un'indagine più ampia sulle regolarità che si osservano nell'apparire e sparire della fluorescenza quando speciali gruppi entrano od escono in determinato numero e in determinate posizioni in una molecola, per poi ricercare una relazione fra di esse in maniera da arrivare a poter comprendere tutti i casi di fluorescenza sotto un punto di vista generale, tanto che data la costituzione chimica di una sostanza organica, si possa dire *a priori* se sarà o no fluorescente. Allora soltanto potremo dire di avere una teoria della fluorescenza dalla quale però in questo momento ci sembra di essere lontani.

Un tentativo di abbracciare tutti i casi di fluorescenza con un'idea generale è appunto quello di Kauffmann, il quale ricerca la spiegazione della fluorescenza delle sostanze organiche nella teoria delle valenze parziali di Thiele. Ma poichè questa teoria non ha ancora ricevuto un notevole sviluppo e non è da tutti indiscutibilmente accettata, il tentativo di Kauffmann, per quanto lodevole, è, a nostro parere, prematuro.

Lo studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica deve consistere dunque, prima nell'osservare le regolarità che si hanno nei casi di fluorescenza e poi nel trovare una relazione fra di esse. Anche noi ci siamo occupati della prima parte di questa indagine e, come abbiamo detto sopra, da luogo tempo siamo andati osservando le soluzioni di molte sostanze organiche per assicurarci se fossero o no fluorescenti.

Riporteremo qui sotto degli esempî, per la maggior parte di sostanze da noi esaminate, i quali dimostrano l'influenza della natura dei sostituenti sulla fluorescenza e ciò per mettere bene in chiaro il nostro concetto che molti gruppi la fanno apparire ad aumentare e che altri la fanno invece sparire o diminuire. Crediamo conveniente, per semplicità, indicare questi gruppi rispettivamente coi nomi di *auxoflori* e di *batoflori*.

S'intende che non è nostra pretesa di dare delle regole, ma soltanto vogliamo constatare alcune regolarità.

Il gruppo NH_2 [e gli analoghi $NH.CH_3$ e $N(CH_3)^2$] sono fra i più energici auxoflori. Questo risulta all'evidenza dal confronto di moltissime sostanze delle quali noi rammenteremo soltanto le seguenti da noi per la maggior parte direttamente osservate:

1. Ac. benzoico . . . . n. fl. (1)	1. Acidi orto-amino-, metilamino- e dimetilaminobenzoico . . . fl.
2. Ac. ftalici . . . . n. fl.	2. Molti acidi amino- e diamino-ftalici . . fl.

(1) Abbreviazioni: fl. = fluorescente; n. = non; f. = fortemente; d. = debolmente.

3. Ac. piromellitico . . n. fl.	3. Ac. diamino-piromellitico . . . . . fl.
4. Ac. cinnamico . . . n. fl.	4. Ac. o-amino-cinnamico. fl.
5. Stilbene . . . . . d. fl.	5. o-o-diaminostilbene. . fl.
6. Naftalina . . . . . n. fl.	6. Naftilamine, metilnaftilamine e alcune naftilendiamine . . . fl.
7. Ftalimide. . . . . n. fl.	7. 3-aminoftalimide . . fl.
8. Sulfinide . . . . . n. fl.	8. p. aminosulfinide . . fl.
9. Chinossalina . . . . n. fl.	9. 6-amino-chinossalina . fl.
10. Carbazolo. . . . . d. fl.	10. 3-amino-carbazolo . . f. fl.

Un auxofloro dei più forti è pure il gruppo OH, come lo dimostrano gli esempî di sostanze qui sotto riportati:

1. Ac. benzoico. . . . n. fl.	1. Ac. idrochinoncarbonico fl.
2. Ac. ftalici . . . . n. fl.	2. Alcuni acidi ossi- e diossi-ftalici . . . . fl.
3. Ac. piromellitico . . n. fl.	3. Ac. diossi-piromellitico. fl.
4. Ac. cinnamico . . . n. fl.	4. Ac. o-ossi-cinnamico . fl.
5. Naftalina . . . . . n. fl.	5. Naftoli e alcune diossi-naftaline . . . . fl.
6. Ftalimide. . . . . n. fl.	6. 3-6-diossiftalimide . . fl.
7. Stilbene . . . . . d. fl.	7. o-o-diossistilbene . . fl.

Un altro auxofloro è il gruppo CN, come risulta nei seguenti casi nei quali è evidentemente questo gruppo che fa apparire la fluorescenza:

1. Idrochinone . . . . n. fl.	1. Dician-idrochinone . . fl.
2. Etere dimetilico dell'idrochinone . . . n. fl.	2. Etere dimetilico del monocian-idrochinone . fl.
3. Etere dimetilico dell'idrochinone . . . n. fl.	3. Etere dimetilico del dician-idrochinone . . fl.

Anche il COOH (e il $COOC_2H_5$) è uno dei più forti auxoflori, come si può vedere nei casi seguenti:

1. Fenolo . . . . . n. fl.	1. Ac. salicilico e alcuni ac. ossiftalici . . . fl.
2. Idrochinone . . . . n. fl.	2. Ac. idrochinoncarbonico. Ac. p. diossitereftalico e Ac. diossipiromellitico . . . . . fl.

3. Anilina . . . . . n. fl.	3. Ac. antranilico e eteri di alcuni acidi aminoftalici. . . . . fl.
4. P. fenilendiammina . n. fl.	4. Eteri dell'ac. diaminotereftalico e dell'ac. diaminopiromellitico. fl.
5. Antracene . . . . d. fl.	5. Ac. antracencarbonici . f. fl.

Al gruppo — HC = CH — ancora è da attribuirsi il carattere di auxofloro.

Fra i numerosi casi di sostanze in cui l'apparire della fluorescenza è dovuto al legame etilenico, ci basterà ricordare lo stilbene e suoi derivati, l'asarone, il difenilbutadiene, ecc. ecc.

Invece uno dei più energici batoflori è il gruppo — N = N —. Infatti non si conosce nessun azo-composto che sia fluorescente, eccettuato il naftindone B, nel quale però, come fa ben notare Formánek, la fluorescenza è da attribuirsi alla forte proprietà fluorescente del residuo della safranina in esso contenuto.

Anche il gruppo NO_2 è un forte batofloro, come con numerossimi esempî si potrebbe dimostrare. Nel seguente elenco sono riportati alcuni casi dei più comuni:

1. Naftoli. . . . . fl.	1. I nitronaftoli . . . n. fl.
2. Naftilamine . . . . fl.	2. Le nitronaftilamine. . n. fl.
3. Difenilamina . . . fl.	3. Auranzia (esanitrodifenilamina) . . . . n. fl.
4. Acridina . . . . . fl.	4. Nitroacridina . . . n. fl.
5. 9-fenil-acridina . . . fl.	5. 2-4-dinitro-9-fenilacridina . . . . . n. fl.
6. Fluoresceina . . . . fl.	6. Tetranitrofluoresceina . n. fl.

Per dimostrare l'azione batoflora del Cl, Br e I, dei numerosi esempî che si potrebbero addurre, ci basta citare solamente i seguenti:

1. Antracene. . . . . fl.	1. Cloro e bromo-antraceni . . . . . d. fl.
2. Fluorano . . . . . fl.	2. Diclorofluorano . . . d. fl.
3. » . . . . . fl.	3. Dibromofluorano. . . n. fl.
4. Fluoresceina . . . . f. fl.	4. Tetraiodiofluoresceina . d. fl.
5. » . . . . f. fl.	5. Rosa bengala (tetraclorotetraiodio-fluoresceina) . . . . . d. fl.

Anche il gruppo $CO . CH_3$ è un batofloro quando entra a sostituire un H di un OH o di un NH_2.

Così p. es. mentre il 3-aminoftalanile, l'acido amino-emipinico, l'etere dietilico dell'acido idrochinondicarbonico, l'α- e la β-naftilamina, la 1-4-dimetil-2-naftilamina sono fluorescenti, i loro acetilderivati non lo sono affatto.

Per analogia col gruppo $CO . CH_3$, si poteva ben pensare che anche il gruppo $CO . C_6H_5$ agisse come batofloro. Noi infatti abbiamo avuto occasione di osservare che il benzoil-β-naftolo, in contrapposto al β-naftolo, non presenta affatto fluorescenza.

Intorno all'azione del gruppo SO_3H, niente di sicuro risulta per ora dalle nostre osservazioni: sembra però che agisca come un debole auxofloro.

Uno dei gruppi che non sembra avere una decisa influenza sul fenomeno della fluorescenza è il gruppo CHO. Il fatto che la fluorescenza dell'acido salicilico, dell'acido 2-ossiisoftalico, dell'acido 4-ossiisoftalico e dell'acridina si conserva nei corrispondenti composti aldeidici, acido aldeido-salicilico, acido 2-ossi-5-aldeido-isoftalico, acido 4-ossi-5-aldeido-isoftalico e nella mesoacridil-aldeide, ci dimostra che il gruppo CHO non è un batofloro, ma d'altra parte non gli si può con certezza attribuire il carattere di auxofloro, perchè non si conoscono esempî di sostanze nelle quali l'apparire della fluorescenza sia da attribuirsi al gruppo aldeidico, se si eccettua l'aldeide ossitoluica, che abbiamo preparato dal *p*-cresolo, e per la quale si è notata col nostro apparecchio una fluorescenza verde.

Ancora altri gruppi hanno azione auxoflora o batoflora più o meno energica [1], ma non crediamo utile soffermarci di più sulla questione che sarà argomento di ulteriori indagini per parte nostra. Ci basta per adesso di aver riportato alcuni esempî, più che altro per mostrare chiaramente questo nostro concetto di gruppi auxoflori e batoflori.

Nello studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica delle sostanze organiche, bisogna però tener conto non solo della natura dei sostituenti ma ancora del loro numero, della loro energia più o meno grande e soprattutto della posizione che occupano nella molecola.

Ci basta per ora esserci fermati brevemente sull'influenza della natura dei sostituenti. Le altre questioni saranno oggetto di una nostra prossima comunicazione.

[1] A proposito della naftalimide, uno di noi (Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 34 (2) 454), fece notare l'azione batoflora che in alcuni casi esercitano i radicali aromatici.

Chimica. — *Sulle due forme del joduro mercurico* [1]. Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il joduro mercurio, come si sa, è uno di quei corpi che può esistere in due modificazioni: una rossa, che cristallizza nel sistema tetragonale e che è stabile a bassa temperatura, ed una gialla appartenente al sistema rombico, stabile a temperatura elevata. La temperatura a cui la forma rossa per riscaldamento passa a forma gialla e viceversa è stata oggetto di molte ricerche. Oppenheim [2] ammetteva che tale trasformazione avvenisse a 150°, Rodwell [3] invece stabiliva 126-127°, Gernez [4] più recentemente operando su uno strato fuso di joduro mercurico di cui una parte era rossa e l'altra gialla e lasciando raffreddare lentamente ritiene di poter fissare 126°, Reinders [5] seguendo il metodo termico trova 129, 5°, Padoa e Tibaldi [6] collo stesso metodo sono condotti ad ammettere che tale trasformazione avvenga a 131, 9°.

Come si vede questo passaggio dal rosso al giallo, che è reversibile, avviene a 130° circa e le lievi discordanze dei varî Autori vanno spiegate come conseguenza del ritardo o della accelerazione, che può presentare il fenomeno stesso. E difatti Gernez osserva come detta trasformazione sia più rapida se la temperatura dista di 15 gradi da quella vera di trasformazione, e più lenta quanto più ci si avvicina.

Risolta così la questione del punto di trasformazione, rimaneva a vedersi se da soluzioni convenientemente preparate di joduro mercurico in varî solventi, il joduro si separasse nella forma rossa o nella forma gialla. Siccome la temperatura di trasformazione di un corpo enantiotropico non è influenzata dalla presenza di un solvente, così *a priori* poteva supporsi, che da tali soluzioni il joduro mercurico cristallizzasse nella forma rossa, se la temperatura a cui incominciava la cristallizzazione era inferiore a 130°, nella gialla se era mantenuta superiore durante tutto il tempo della cristallizzazione.

Molte sono le esperienze che si hanno in riguardo alla forma sotto la quale il joduro mercurico va separandosi dalle varie soluzioni, ma si può dire che la questione non è ancora risolta in modo completo. Frattanto,

(1) Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna, luglio 1906.
(2) Dictionnaire de Wurtz II, 1ª pag. 346.
(3) Phil. Trans. *173*, 1141 (1882).
(4) Compt. rend. *129*, 1234 (1899).
(5) Zeit. f. phys. Ch. *32*, 494 (1900),
(6) Gazz. Ch. It. *34*, I, 92 (1904).

per tenermi all'ordine cronologico, citerò i lavori di Retgers [1] il quale, allo scopo di ottenere un liquido che avesse una grande densità, provò a sciogliere il joduro mercurico in joduro di metilene, da questo solvente (qualora si lasci raffreddare la soluzione satura a caldo) l'Autore trovò, che si separano cristalli della sola forma gialla fino a che la temperatura è relativamente alta. Per ulteriore raffreddamento e specie pel contatto della forma rossa questi cristalli si trasformano tosto in rossi: a temperatura più bassa poi si separa solo la forma rossa (spesso anche allo stato cristallino).

Nella determinazione della solubilità del joduro mercurico fatta da Otto Schönrock [2], da Beckmann e Stock [3] in varî solventi, specialmente organici (cloroformio, benzolo, etere ecc.) gli Autori non si occupano del colore che assume il joduro depositatosi; invece Kastle e Clark [4] con numerose esperienze (che io conosco solo dalla relazione del Central-Blatt) fanno notare come la forma gialla si possa avere oltrechè per sublimazione anche sciogliendo il sale rosso in un grande numero di solventi aventi punto di ebollizione svariato e lasciando cristallizzare. In tutti questi casi senza eccezione si ottiene dapprima la forma gialla. Sülc [5] poi, studiando la solubilità dei sali alogenati del mercurio e specie del joduro in solventi organici, sceglie parecchie sostanze aventi punto di ebollizione inferiore a quello di trasformazione del joduro mercurico, anzi scalda ogni volta in modo da non superare i 100°. Da queste esperienze egli conclude (osservando il colore dei cristalli che si separano) che il joduro mercurico può depositarsi sia nella forma rossa, sia nella forma gialla, ma però aggiunge molto opportunamente « Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Farbe der Krystalle im ersten Momente immer gelb ist, und dass sich einzelne Fälle nur durch die Geschwindigkeit unterscheiden, mit welcher die gelbe Modifikation in die rote übergeht, denn nach genug langen Stehen wurden zuletzt die Krystalle in allen Fällen rot. Wahrscheinlich spielen hier Temperaturverhältnisse auch eine wichtige Rolle ».

Contemporaneamente Reinders [6] occupandosi dei cristalli misti tra bromuro e joduro mercurico potè notare, che da tutti i solventi da lui impiegati, il joduro cristallizza prima nella forma gialla e talora la gialla è frammista alla rossa. Kastle e Reed [7] poi, continuando le ricerche già intraprese da Kastle e Clark (loc. cit.) sulla natura del joduro di mercurio in soluzione, ammettono che questo sale si trovi in soluzione soltanto nella forma gialla,

(1) Zeit. anorg. Ch. *3*, 252 (1892).
(2) Zeit. f. phys. Ch. *11*, 764 (1893).
(3) Id. *17*, 130 (1895).
(4) Amer. Chem. J. *22*, 473 (1899) e C. *1900*, I. 278.
(5) Zeit. f. anorg. Ch. *25*, 399 (1900).
(6) Zeit. f. phys. Ch. *32*, 494 (1900).
(7) Amer. Chem. J. *27*, 209 (1902), che conosco solo dal C. 1902, I, 906.

tantochè la forma rossa per entrare in soluzione (in naftalina) deve prima trasformarsi in gialla. Infine Gernez, in un nuovo studio (1) sulla forma che prende il joduro mercurico quando si separa dalle soluzioni, osserva che sempre si formano prima i cristalli gialli e questo sia che egli faccia evaporare il solvente anche a bassissime temperature (— 75°), sia che raffreddi le soluzioni sature, fatte però a temperature inferiori al punto di trasformazione.

Quantunque da tutte queste esperienze appaia molto probabile che la prima forma a separarsi sia la gialla, tuttavia la cosa non risulta ancora completamente definita. Infatti il joduro mercurico può da molti solventi separarsi a basse temperature con colorazione rossa, mentre che a temperature più elevate (sebbene ancora lontane dal punto di trasformazione) può separarsi con colorazione gialla. Questo è precisamente quanto succede per le soluzioni di joduro mercurico nei nitroderivati aromatici. In seguito a certi studî da me intrapresi sui sali doppî che i nitroderivati aromatici possono formare coi sali alogenati del mercurio e di cui comunicherò a suo tempo i risultati, ho avuto occasione di constatare non solo che il joduro mercurico non forma sali doppî coi nitroderivati, ma anche potei studiarne la solubità alla varie temperature.

Il joduro mercurico è assai poco solubile alla temperatura ordinaria nei nitroderivati aromatici, però si riesce a scioglierlo abbastanza bene quando si elevi convenientemente la temperatura. In queste ricerche ho potuto osservare, che sempre a piccole concentrazioni e alle temperature prossime al punto di solidificazione del solvente, il joduro si separa con colorazione rossa e tale rimane fino a che tutto l'eccesso di sale si è depositato. Crescendo invece la concentrazione, si giunge ad un punto in cui accanto alla forma rossa si separa anche la gialla, la quale rimane più facilmente sospesa nel liquido che non la rossa e questo sta in buon accordo colla diversa densità delle due forme (rossa, dens. = 6.257; gialla, dens. = 6.060). Continuando ancora ad aumentare la concentrazione, si arriva ad un punto in cui la comparsa di cristalli avviene a temperatura abbastanza alta (però sempre inferiore al punto di trasformazione) e l'unica forma che si ottiene è la gialla, la quale col tempo si trasforma in rossa. Tale fenomeno succede con tutti i nitroderivati da me studiati, qualunque sia il loro punto di fusione.

L'interpretazione del fenomeno non riesce chiara se ci si limita solo allo studio qualitativo, solo all'aspetto che hanno i cristalli quando si separano; occorre invece sottoporlo ad una ricerca quantitativa.

Difatti quando un corpo può esistere sotto due forme, ognuna di queste possiede una solubilità propria. Esprimiamo graficamente l'andamento dei fenomeni di saturazione che avvengono in un sistema a due componenti servendoci del solito diagramma in cui le ascisse dànno la concentrazione di uno

(1) Compt. rend. *136*, 1322 (1903).

dei componenti per rispetto a cento parti dell' altro e le ordinate rappresentano le temperature a cui solidifica oppure a cui si separano i cristalli di uno dei componenti. Ammettiamo che i componenti del sistema non reagiscano fra loro, nè formino prodotti di addizione, ma uno di essi sia capace di esistere in due forme (enantiotropiche). La temperatura eutettica di questo sistema sia più bassa della temperatura di trasformazione del componente, allora ci torna utile considerare l' altro componente quale solvente e sarà quindi possibile l'esistenza di una soluzione satura della prima forma (del componente enantiotropico) nell' altro componente alla temperatura di trasformazione; ma però anche la seconda forma può dar luogo ad una soluzione satura alla stessa temperatura e queste due soluzioni devono essere identiche. In altre parole,

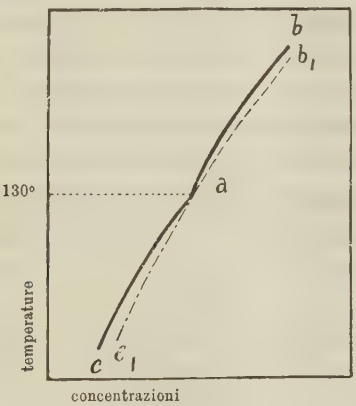


Fig. 1.

le due curve che esprimono la solubilità delle due forme nello stesso solvente dovranno incontrarsi in un certo punto formando fra loro un angolo e precisamente esse si incontreranno là dove le due forme possano esistere in equilibrio fra loro, cioè al punto di trasformazione del componente stesso.

Ora siccome la temperatura di trasformazione di un corpo non è influenzata dalla presenza di un solvente (tanto è vero che sulla analisi della curva di solubilità di una data sostanza è fondato un metodo per determinare se detta sostanza possiede un punto di trasformazione) così nel caso del joduro di mercurio il punto in cui devono incontrarsi le curve che rappresentano la solubilità deve essere alla temperatura di 130° circa. Da questo punto che è indicato con *a* nello schema della fig. 1 si dipartirà il ramo *a b* che rappresenterà la solubilità della forma gialla stabile a temperatura superiore e il ramo *a c* che rappresenterà la solubilità della forma rossa stabile sotto i 130°.

Le curve punteggiate *a* b_1; *a* c_1 rappresentano la solubilità delle due forme in equilibrio metastabile.

La *a c*, rappresentando la solubilità della forma gialla in equilibrio metastabile deve giacere più a destra della *a c*, la quale indica la solubilità della forma stabile rossa che è, appunto perchè stabile in questo campo, meno solubile della gialla.

Ora è facile vedere che, se si determina la solubilità del joduro mercurico a bassa temperatura, i punti che si ottengono giaceranno sulla *a c* se corrispondono alla solubilità della forma rossa, sulla *a c*, se corrispondono alla gialla. Siccome il metodo seguìto nel determinare la solubilità del joduro nei nitroderivati era quello di sciogliere una certa quantità di sale nel nitroderivato riscaldando opportunamente e poi di notare la prima comparsa di cristalli quando il liquido si andava raffreddando lentamente (1), così i punti che ottenevo a seconda che appartenevano all' una o all' altra delle due curve dovevano senza dubbio dimostrare quale delle due forme in un primo istante si andava separando dalla soluzione, e ciò prescindendo dal colore più o meno giallo, più o meno rosso, che possono assumere i cristalli al loro primo apparire: colore che è sempre difficile ad apprezzarsi nel suo giusto valore, a meno che non si voglia ricorrere a scale colorate e opportunamente graduate confrontandole col colore rosso e giallo del joduro stesso.

Le esperienze furono eseguite con parecchi nitroderivati e precisamente con:

nitrobenzolo,
m-nitrotoluolo,
p-nitrotoluolo,
α-nitronaftalina.

In tutti questi casi riannodando fra loro i diversi punti trovati sperimentalmente si ottiene una curva unica, la quale quindi non cambia direzione a 130° e sta a dimostrare che il joduro mercurico si separa da queste soluzioni in una sola forma. Siccome la curva che rappresenta la solubilità sotto 130° è la continuazione della curva che si ha sopra 130° (ossia di quella corrispondente alla forma gialla), così si deve ammettere che sia sempre la forma gialla quella che si separa in un primo tempo: questo si deve ammettere succeda anche quando i cristalli appaiono fin dal primo istante colorati in rosso. In questo caso evidentemente la trasformazione del joduro giallo in rosso deve essere così rapida, che gli occhi non la possono avvertire.

Questo fatto quindi sta in perfetto accordo non solo colle idee già espresse dal Sŭlc (loc. cit.) e più sopra riportate, ma anche con quelle della maggior parte degli Autori che ultimamente si occuparono dell' argomento. Con ciò poi riceve nuova conferma quanto dice Ostwald (2) a proposito del

(1) Riguardo ai fenomeni di soprasaturazione venivano prese precauzioni speciali che dirò poi.

(2) Grundlinien der anorg. Ch. *1904*, p. 685.

joduro mercurico: Es ist dies eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigen Formen zuerst erscheinen ».

Parte sperimentale.

Il joduro mercurico venne purificato per ripetuta sublimazione, i nitroderivati o cristallizzandoli da solventi opportuni o distillandoli convenientemente.

Il metodo seguito nella ricerca era il seguente: in una provetta di vetro, priva di tubulatura laterale, per ovviare all' inconveniente che il joduro sublimando andasse ad ostruirla, facevo fondere una certa quantità pesata di nitroderivato (solvente) e con un termometro Beckmann diviso in centesimi di grado (1) di cui il bulbo era completamente immerso nel liquido, che doveva gelare, stabilivo la temperatura di solidificazione del solvente puro. Di poi andavo aggiungendo mano mano piccole quantità di joduro mercurico e determinavo la temperatura a cui solidificava il liquido. A piccole concentrazioni è dato di leggere le temperature corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il nitroderivato, ma tosto col crescere in concentrazione il joduro diventa insolubile a bassa temperatura ed allora raffreddando lentamente la miscela esso si separa sotto forma di polvere cristallina. Durante il raffreddamento la massa veniva leggermente agitata mediante agitatore di vetro.

Per ogni concentrazione osservavo attentamente la temperatura di comparsa dei primi cristalli e questa osservazione veniva ripetuta parecchie volte usando l' avvertenza per ogni concentrazione di far cadere nel liquido (quando era ad una temperatura vicina a quella a cui dovevano separarsi i primi cristalli) un cristallino di joduro rosso in una prima lettura e poi giallo in una seconda lettura.

In tutte le esperienze eseguite con questo sistema potei sempre osservare (fino a che la concentrazione è piccola e la temperatura a cui incomincia a separarsi il sale non è molto distante dal punto di solidificazione del solvente) la separazione di una polvere rossa finissima, che tosto si deposita al fondo della provetta crioscopica. Quando poi si cresce nella concentrazione la polvere che si separa, si mostra in un primo istante d' un colore rosso chiaro, che tosto passa al rosso deciso; crescendo ancora nella concentrazione comparisce la polvere rossa accompagnata da cristallini gialli splendenti, i quali rimangono più facilmente sospesi nel liquido che non la polvere rossa. Continuando ancora a crescere la concentrazione si separa solo più la forma gialla ben cristallizzata in pagliette dorate, e questo avviene anche se la temperatura a cui compaiono questi cristalli è ancora inferiore al punto di trasformazione.

(1) Mi servii di termometro diviso in centesimi finchè operai a piccole concentrazioni, poi usai un termometro diviso in decimi di grado.

In nessuno di questi sistemi mi sono occupato di stabilire con esattezza la concentrazione che ha la soluzione al punto eutettico.

Nitrobenzolo e joduro mercurico.

Il nitrobenzolo purificato per distillazione bolliva a 208.5° e solidificava a 5.67°; in esso il sale mercurico è pochissimo solubile tanto che già alla prima concentrazione (v. tavola I) si separano i cristalli di joduro. Tra le concentrazioni 8-10 è compresa la temperatura di trasformazione e fra queste

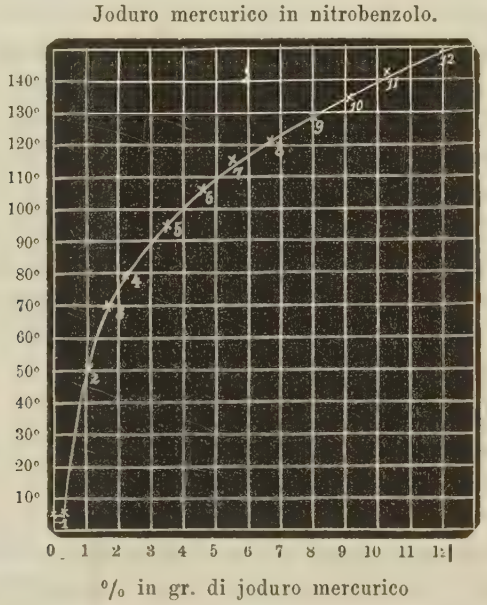


Fig. 2.

due concentrazioni la curva dovrebbe cambiare direzione, se il joduro si separasse nelle due forme: invece ciò non avviene come dimostra la figura 2ª costruita (1) coi dati di detta tavola ed in cui sulle ordinate son riportate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni. Dette concentrazioni esprimono i grammi di sostanza sciolta in 100 gr. di solvente, inoltre la scala che esprime le concentrazioni è maggiore di quella delle temperature e questo per scostare maggiormente la curva dalla ordinata zero.

Che la parte di curva giacente sotto i 130° spetti realmente alla forma gialla è dimostrato anche dal fatto, che a temperature ancora inferiori a 130° il joduro si separa in cristalli gialli dorati.

(1) Nei diagrammi sono indicati solo alcuni dei punti e questi vengono contrassegnati coi numeri corrispondenti alle concentrazioni espresse nelle tavole relative.

TAVOLA I.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. per 100 gr. solvente	Tempera-ture	OSSERVAZIONI
	nitroben-zolo	joduro mercurico			
	15.00	—	—	5.67°	—
1	—	0.0486	0.324	5.90°	comparsa di cristalli rossi
2	—	0.1663	1.109	50.51°	pagliette gialle che si de-positano rosse
3	—	0.2568	1.712	69.63°	id.
4	—	0.3381	2.254	79.1°	id.
5	—	0.5208	3.472	95.3°	giallo, ritarda a div. rosso
6	—	0.6970	4.647	105.8°	id.
7	—	0.8242	5.495	114.6°	giallo persistente.
8	—	1.0016	6.680	121.3°	id.
9	—	1.1909	7.940	129.3°	id.
10	—	1.3699	9.134	133.9°	id.
11	—	1.5434	10.29	141.8°	id.
12	—	1.7936	11.96	149.3°	id.
13	—	2.2918	15.28	163.3°	id.

m-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *m*-nitrotoluolo, purificato per distillazione, bolliva a 229° e solidificava a 16°. Anche in questo caso, data la pochissima solubilità a freddo del joduro mercurico nel *m*-nitrotoluolo, il ramo di curva spettante al nitroderivato è assai corto, infatti già alla seconda concentrazione si separa il sale mercurico

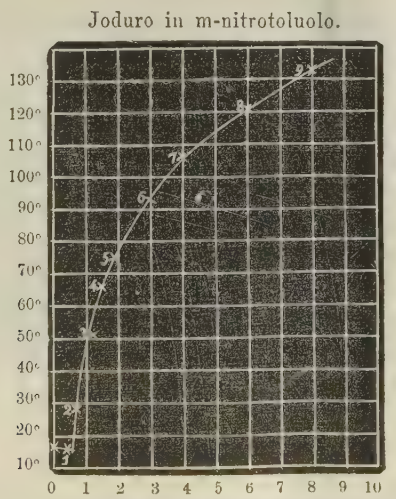


FIG. 3.

Tra le concentrazioni 8-9 è compresa la temperatura di trasformazione.

I dati riguardanti questo sistema sono raggruppati sulla tavola II e la rappresentazione grafica è data nel diagramma della fig. III.

TAVOLA II.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Temperature	Osservazioni
	m-nitrotoluolo	joduro mercurico			
	17.00	—	—	16.0°	—
1	—	0.0648	0.3812	15.97°	—
2	—	0.1203	0.7077	28.19°	rosso
3	—	0.1983	1.166	51.19°	id.
4	—	0.2509	1.476	65.8°	rosso misto a giallo
5	—	0.3149	1.853	74.8°	giallo non persistente
6	—	0.5155	3.032	92.8°	giallo
7	—	0.7187	4.228	106.3°	id.
8	—	1.0315	6.065	121.0°	id.
9	—	1.3574	7.982	133.0°	id.
10	—	1.5521	9.131	139.1°	id.
11	—	1.7633	10.37	140.7°	id.
12	—	2.2490	13.23	160 2°	id.

p-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *p*-nitrotoluolo venne cristallizzato parecchie volte dall'alcool acquoso, lo si ebbe in bei cristalli di color giallo chiaro, solidificanti a 51, 54°.

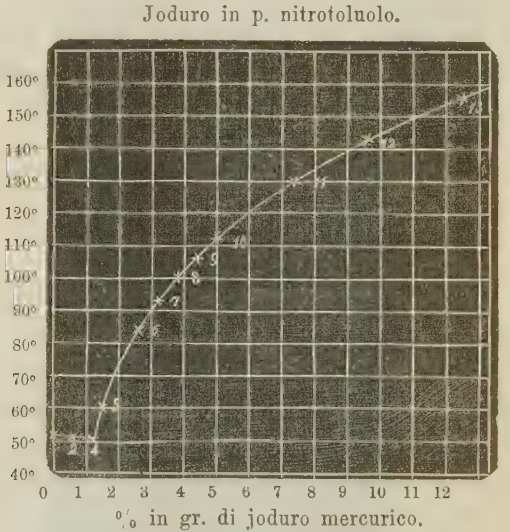


FIG. 4.

Come si vede dai numeri riportati nella tavola III, il joduro mercurico è abbastanza solubile a freddo nel *p*-nitrotoluolo, tanto che fu possibile determinare alcuni punti corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il solvente puro (concentrazioni 1-4). Data la scala adottata nel diagramma della figura 4ª non poterono essere segnati tutti questi punti.

Tra le concentrazioni 4-5 esiste il punto eutettico, tra le 10-12 è compresa la temperatura di trasformazione.

Anche qui il ramo di curva spettante al joduro mercurico comincia al punto eutettico e si dirige al punto di fusione del joduro stesso.

TAVOLA III.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Temperature
	p - nitroto luolo	joduro mercurico		
	17.59	—		51.54°
1	—	0.0604	0.3434	51.50°
2	—	0.1096	0.6231	51.14°
3	—	0.1591	0.9045	50.94°
4	—	0.2155	1.225	50.68°
5	—	0.2645	1.504	60.30°
6	—	0.4613	2.623	84.10°
7	—	0.5639	3.206	92.70°
8	—	0.6643	3.776	100.7°
9	—	0.7814	4.442	106.2°
10	—	0.8844	5.028	112.2°
11	—	1.2964	7.368	129.7°
12	—	1.6964	9.642	143.5°
13	—	2.1984	12.50	156.5°
14	—	2.7049	15.38	166.5°
15	—	3.2132	18.27	174.5°
16	—	4.0205	22.86	186.0°
17	—	5.0214	28.55	197.5°
18	—	6.0284	34.25	205.5°
19	—	9.0436	51.41	217.5°

α-Nitronaftalina e joduro mercurico.

L'α-nitronaftalina fu cristallizzata ripetutamente dall'alcool. Essa fondeva nettamente a 58°. Anche in questo caso si poterono avere alle prime concentrazioni dei punti spettanti alla curva del nitroderivato, poichè il joduro mercurico vi è abbastanza solubile anche a freddo (circa 1,2 %). Tra le concentrazioni 2-3 esiste il punto eutettico, tra le 7-9 quello di trasformazione.

Sui dati della tavola IV è costruito il diagramma della fig. 5ª riguardante questo sistema.

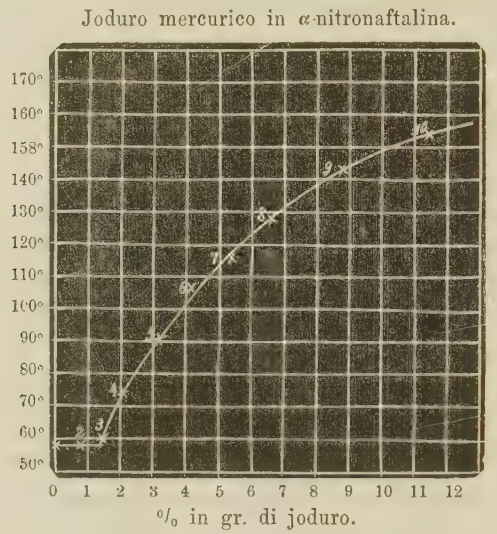


Fig. 5.

Tavola IV.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr solvente	Temperature
	Nitronaftalina	joduro mercurico		
	25.0	—	—	58.00°
1	—	0.0800	0.320	57.90°
2	—	0.1946	0.778	57.80°
3	—	0.3634	1.454	59.95°
4	—	0.5220	2.088	74.35°
5	—	0.7944	3.178	91.35°
6	—	1.0551	4.220	105.85°
7	—	1.3495	5.396	116.35°
8	—	1.6545	6.616	127.85°
9	—	2.1963	8.784	143.35°
10	—	2.8592	11.44	153.85°
11	—	3.3126	13.25	161.35°

Per ultimo ringrazio qui il laureando signor Ugo Ascoli per l'efficace contributo da lui portato nella parte sperimentale.

Chimica. — *Sull'acido ipofosforico*. Nota di N. Parravano e C. Marini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

L'acido ipofosforico fu scoperto da Salzer [1] nel 1877 fra i prodotti della combustione lenta del fosforo all'aria umida.

Quando si lasciano per qualche tempo delle bacchette di fosforo esposte all'azione dell'aria, in un ambiente umido e ad una temperatura non tanto elevata, si origina un liquido denso, sciropposo. Questo sciroppo aveva attirato l'attenzione dei chimici molto prima che Salzer scoprisse in esso l'acido ipofosforico. Infatti fin dal 1795 Pelletier [2] aveva descritto un apparecchio per preparare questi prodotti di ossidazione del fosforo, e Berzelius [3] Dulong [4], Thénard [5], e Pagels [6] si erano successivamente dedicati allo studio di essi, definendoli un miscuglio di acidi fosforoso e fosforico. Salzer, come ho detto, riuscì ad isolare da questo liquido, sotto forma di sale acido di sodio, l'acido ipofosforico, acido che egli poi nettamente caratterizzò con una serie di lavori successivi [7].

In seguito altri chimici sottoposero quest'acido di Salzer a ulteriori ricerche: così Corne [8] e Philipp [9] ne studiarono due nuovi modi di preparazione per ossidazione del fosforo rispettivamente con nitrato di rame, e con acido nitrico e nitrato d'argento; Sänger [10] ne preparò degli eteri alchilici, di cui però non potè determinare la densità di vapore, perchè non distillano indecomposti; Joly in una serie di lavori [11] studiò le condizioni di formazione dei sali mono e dibaritico, preparò cristallizzati l'acido ed un suo idrato, e ne fece lo studio termochimico: Drawe [12] e Palm [13] prepararono numerosi sali neutri e sali doppi; Amat [14] ne indicò nuovi metodi

(1) Liebig's Annalen, *187*, 322.
(2) Crell. Ann. Chim. Phys. *2* 447.
(3) 3 Orig. Aufl. von Wöhler, *2*, 69.
(4) Ann. Chim. Phys. *2*, 140.
(5) Ann. Chim. Phys. *85*, 326.
(6) Journal für Prakt. Ch. *61*, 24.
(7) Lieb. Ann. *194*, 28; *211*, 1; *232*, 114 e 271.
(8) Journ. Phar. Che. (5) *6*, 123.
(9) Berichte d. d. Ch. Ges. *16*, 749.
(10) Liebig's Annalen, *232*, 1.
(11) Comptes Rendus *101*, 1058 e 1148; *102*, 110, 259, 760 e 1065.
(12) Berich. d. d. ch. Ges. *21*, 3401.
(13) Inaug. Diss. — Rostock (1890).
(14) Comptes Rendus *111*, 676.

di dosaggio; Rammelsberg ([1]) ne descrisse i sali neutri ed acidi di litio e di tallio: ed infine Bansa ([2]) ne preparò numerosi sali doppi di potassio acidi e neutri.

Malgrado, come si vede, sia discretamente abbondante la letteratura sull'argomento, regna tuttavia ancora incertezza sulla grandezza molecolare dell'acido ipofosforico. Salzer, in base all'analisi del sale acido $NaHPO_3$ e del sale neutro Na_2PO_3, attribuì dapprima all'acido la formola semplice H_2PO_3; ma poi, essendogli riuscita anche, sebbene con grandissima difficoltà, la preparazione di due sali acidi $NaHPO_3.H_2PO_3 = NaH_3P_2O_6$, ed $Na_2PO_3.NaHPO^3 = Na_3HP_2O_6$, assegnò ad esso la formola $H_4P_2O_6$. Questa però, sebbene confortata dall'esistenza di vari sali doppi, non è stata sempre concordemente accettata dai chimici che si sono occupati dell'argomento: Joly (loc. cit.) scrive sempre per l'acido la formola semplice e per i sali, ora la semplice ed ora la doppia; Philipp (loc. cit.) e Rammelsberg (loc. cit.) scrivono la formola di vari sali neutri riferendosi alla molecola semplice, H_2PO_3. Anche nel trattato del Dammer ([3]) si trova espresso il dubbio se le prove che sinora si hanno siano sufficienti a definire la tetrabasicità di questo acido; e in uno dei volumi comparsi del trattato dell'Abegg ([4]) si trova assegnato all'ipofosfato acido di bario la formola $Ba(HPO_3)_2$, ed a quello neutro l'altra $BaPO_3$, riconoscendosi con ciò per l'acido ipofosforico la formola H_2PO_3.

Ed invero l'esistenza dei sali acidi ricordati non basta da sola a dimostrare la tetrabasicità dell'acido ipofosforico. Oltre i ricordati sali acidi alcalini, Salzer ha descritto pure due composti, $Na_5H_3(P_2O_6)_2 + 20H_2O$ e $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$, i quali si ottengono molto più facilmente, e questi potrebbero far supporre quadrupla la molecola dell'acido ipofosforico. D'altra parte sono tutt'altro che rari in chimica inorganica gli esempi di sali acidi che si combinano con altre molecole di acido, e di sali neutri che si uniscono a molecole di sali acidi: così, per citare qualche esempio, per l'acido solforico, oltre un sale $Na_2H_8(SO_4)_5$, si trovano descritti sali di sodio e di potassio corrispondenti ai due tipi $Me'H_3(SO_4)_2$ ed $Me'_3H(SO_4)_2$, e questi ultimi, insieme con i comuni solfati acidi e neutri, potrebbero considerarsi come formanti una serie riferibile all'acido solforico supposto $H_4S_2O_8$; per l'acido selenioso, oltre i biseleniti, sono stati preparati sali $Me'H_3(SeO_3)_2$; e per gli acidi fosforoso e fosforico sono in discreto numero i composti di questo genere di cui si trova fatta menzione nella letteratura: ricorderò di quest'ultimo i sali corrispondenti ai tipi $Me'H_5(PO_4)_2$, $Me'_5H_4(PO_4)_3$, $Me'_7H_5(PO_4)_4$. Di sali acidi perciò possono esisterne di composizione svariata, ma unicamente

([1]) Journ. für Prakt. Ch. *45*, 153
([2]) Zeit. für Anorg. Ch. *6*, 128.
([3]) Band II, 113.
([4]) Band II. — II Abteilung, pag. 201.

dalla composizione di essi, senza averne studiato affatto le proprietà, non si può pretendere di dedurre per l'acido una grandezza molecolare corrispondente.

E neppure l'esistenza di sali doppi e la composizione di essi ha maggiore valore dimostrativo, quando si pensi che recentemente il Warschauer (1), in disaccordo con la formola sino allora ammessa per i dimetafosfati di Fleitmann in base alla composizione di numerosi sali doppi, ha potuto invece dimostrare con metodi fisico-chimici che ad essi spetta in modo indubbio la formola doppia, che essi cioè sono tetra-metafosfati.

Ci è sembrato opportuno perciò intraprendere lo studio dell'acido ipofosforico per definirne la grandezza molecolare, servendoci dei metodi che oggi la teoria della dissociazione elettrolitica mette a nostra disposizione. Le ricerche esposte in questa Nota, mentre ci hanno dato occasione di caratterizzare meglio questo grado di ossidazione del fosforo, perchè stabiliscono per esso l'esistenza in soluzione di alcuni complessi con gli acidi molibdico e tungstico, ci portano ad assegnargli in modo indubbio la formola $H_4 P_2 O_6$.

Parte sperimentale.

Il materiale di studio è stato preparato partendo dal sale acido di sodio ottenuto col metodo indicato da Joly (2), metodo, che, a parer nostro, è quello che dà materiale più facilmente purificabile.

Delle bacchette di fosforo venivano introdotte in becker o in bocce a collo largo; queste erano ripiene di acqua fino a lasciare sporgere per qualche centimetro l'estremità dei bastoncini di fosforo. Un certo numero di becker o bocce così preparate veniva sospeso dentro vasi di terracotta, i quali erano collocati in un ambiente appartato in cantina. A questo modo l'ossidazione del fosforo procede abbastanza rapidamente: l'estremità delle bacchette che sporge verso l'esterno va a poco a poco scomparendo, mentre i prodotti di ossidazione si raccolgono nell'acqua.

Si decantava il liquido acido formatosi, lo si portava quindi all'ebollizione, si saturava a poco a poco con carbonato sodico finchè una goccia non arrossava più il metil-orange, si concentrava, e, facendo raffreddare, si otteneva in bei cristalli l'ipofosfato acido di sodio. Questo veniva ricristallizzato, finchè con nitrato di argento dava un precipitato bianco che restava tale anche dopo ebollizione prolungata.

Dal sale sodico avuto direttamente si preparavano poi il sale neutro seguendo le prescrizioni indicate da Salzer (loc. cit.). e le soluzioni dell'acido libero, precipitandone il sale di piombo, scomponendo questo con idrogeno solforato, e scacciando con l'ebollizione l'idrogeno solforato dal liquido filtrato.

(1) Zeit. für Anorg. Ch. *36*, 137.
(2) Compt. Rend. *101*, 1058.

L'acido ipofosforico è stato dosato o volumetricamente con permanganato e acido solforico alla quasi ebollizone, oppure per pesata, ossidandolo prima a fosforico con permanganato, precipitando l'acido fosforico allo stato di fosfomolibdato e pesandolo sotto forma di pirofosfato di magnesio.

Noi abbiamo voluto definire la grandezza molecolare dell'acido ipofosforico, servendoci della cosidetta regola di valenza di Ostwald e Walden. Come è noto, Ostwald (1) e Walden (2), basandosi su un ricco materiale sperimentale, hanno stabilito che l'aumento del potere conduttivo equivalente di un elettrolita con il crescere della diluizione è dato da questa relazione:

$$(1) \qquad \frac{d\mu}{dv} = n_1 \; n_2 \; C$$

in cui n_1 è la valenza dell'anione, n_2 quella del catione, e C è una costante che si può determinare sperimentalmente.

Per tutti i sali fortemente dissociati, ad una data diluizione in vicinanza del valore limite, l'espressione (1) si può scrivere:

$$\mu \infty - \mu_v = n_1 \, n_2 \, C$$

oppure

$$(2) \qquad \Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = n_1 \, n_2 \, C.$$

Ora $n_2 = 1$ per i sali sodici e C in media è uguale a 10; perciò dalla (2) si può ricavare il valore di n_1, cioè il valore della valenza dell'anione:

$$n_1 = \frac{\Delta}{C}.$$

Per i sali che a diluizioni molto spinte si scompongono in acqua, non è più possibile ricavare la valenza dell'anione dal valore di Δ; però le determinazioni di conducibilità equivalente ci offrono un mezzo per risolvere la questione anche in simili casi. Quando si sia determinata la conducibilità di un sale a partire dalla soluzione $^N/_{32}$ diluendo sempre al doppio fino ad arrivare alla $^N/_{1024}$, se si divide la differenza fra i valori di μ di due diluizioni successive per il valore di μ della soluzione più concentrata, si ottengono i cosidetti quozienti di aumento della conducibilità $\frac{\Delta l}{l}$; moltiplicando

(1) Zeit. für Physik. Ch. *1*, 75; *2*, 843.
(2) Ibid. *1*, 529; *2*, 49.

questi per 10_2 per avere numeri più comodi, vale per essi una relazione simile alla (1), e cioè si ha:

$$10^2 \frac{\Delta l}{l} = n_1 n_2 \, C_1$$

in cui n_1 ed n_2 hanno lo stesso valore di prima, e $C_1 = 3$. Perciò per i sali sodici in cui $n_2 = 1$ si ha pure in questo caso:

$$n_1 = \frac{10^2 \frac{\Delta l}{l}}{C_1}.$$

È possibile adunque stabilire la valenza di un anione col determinarne i valori di conducibilità equivalente del sale sodico tra le diluizioni 32 e 1024, sia che il sale resti inalterato in soluzione, sia che esso sia stabile solo alle concentrazioni più forti, e si scomponga col crescere della diluizione.

Abbiamo misurato perciò dapprima il potere conduttivo di due dei sali di sodio dell'acido iposforico, e cioè del sale acido $NaH\,PO_3$, e del sale neutro $Na_2\,PO_3$.

Le misure sono state eseguite con il metodo solito di Kohlrausch in termostato mantenuto costantemente a 25°; nelle tabelle che seguono v dà la diluizione in litri riferita al grammo equivalente del sale, μ_1 e μ_2 sono i poteri conduttivi equivalenti di due soluzioni preparate con campioni differenti di sale, μ è la media dei due valori, e $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ sono i quozienti di aumento di conducibilità di diluizione in diluizione.

$Na\,H\,PO_3$

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
32	80.1	80.2	80.2	
64	86.1	85.9	86.5	7.85
128	91.1	91.2	91.2	5.43
256	94.1	94.7	94.4	3.50
512	97.0	96.8	96.9	1.57
1024	98.4	98.6	98.5	1.65

$^1/_2\,Na_2\,Po_3$

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
32	86.4	86.2	86.3	
64	97.9	97.7	97.8	13.3
128	109.8	109.3	109.5	11.9
256	117.2	116.8	117.0	6.84
512	123.4	123.2	123.3	4.49
1024	124.0	124.1	124.1	0.64

Come si vede, in nessuno dei due casi si può fare la differenza generale tra i valori di μ_{1024} e μ_{32}, perchè, a giudicare dal modo in cui diminuisce $10^2 \frac{\Delta l}{l}$, i due sali, stabili alle prime diluizioni, si scompongono in seguito a diluizioni maggiori. Però i valori iniziali di $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ permettono di assegnare al sale acido la formola $Na_2 H_2 P_2 O_6$ e di ritenerlo in soluzione scisso in $\overset{+}{Na}\,\overset{+}{Na}$ e $\overset{=}{H_2} P_2 O_6$, e al sale neutro la formola $Na_4 P_2 O_6$.

I valori di conducibilità del sale neutro, sebbene portino ad assegnare a questo indubbiamente la formola $Na_4 P_2 O_6$, dimostrano che esso si scompone in soluzione. Abbiamo pensato perciò di evitare questa scomposizione legando l'anione $P_2 O_6$ in un complesso, perchè i sali complessi sono in genere più stabili: a questo modo se ci fosse riuscito di affermare l'esistenza di complessi avremmo forse potuto portare un altro contributo in favore della formula doppia, e, nello stesso tempo, avere occasione di meglio caratterizzare questo grado di ossidazione del fosforo.

Si sa infatti che diverse anidridi inorganiche, e specialmente la molibdica e la tungstica, possono unirsi a molti acidi per costituire dei complessi, nei quali la basicità degli acidi semplici si manifesta spesso più nettamente. Così, mentre non si è riuscito finora a preparare i sali alcalini pentabasici dell'acido periodico, Blomstrand [1] e Rosenheim e Liebknecht [2] hanno ottenuto i sali alcalini pentabasici degli acidi molibdo- e tungsto- periodici. Ci sembrò utile perciò avviare le nostre ricerche in questo senso: se fossimo riusciti a caratterizzare dei molibdo- o tungsto-ipofosfati, probabilmente da essi avremmo potuto trarre qualche nuovo argomento in favore della tetrabasicità dell'acido ipofosforico.

D'altra parte questo studio sembrava offrire un certo interesse anche per il fatto che, mentre sono conosciuti sali complessi con $Mo O_3$ e WO_3 [3] per tutti gli altri gradi di ossidazione del fosforo, non se ne conoscono invece per l'acido ipofosforico. Abbiamo fatto perciò qualche tentativo per preparare dei molibdo- e tungsto-ipofosfati; ma, quando si cerca di concentrare i liquidi con cui gli acidi molibdico e tungstico sono contenuti insieme con l'acido ipofosforico o con gli ipofosfati, le soluzioni si colorano intensamente in bleu, ed il cercare di isolare dei composti dai liquidi azzurri che si formano ci avrebbe portato oltre i limiti del presente lavoro. Rinunciammo quindi a proseguire le ricerche in questo senso, e ci contentammo di stabilire con ricerche fisico-chimiche l'esistenza in soluzione di simili complessi.

(1) Zeit. für anorg. Ch. *1*, 92.
(2) Liebig's Ann. *308*, 40.
(3) Gibbs, Am. Journ. *5*, 361; *7*, 392.

Sebbene sia molto complicato lo studio fisico-chimico di questa categoria di composti, i risultati da noi ottenuti ci sembrano abbastanza chiari e noi perciò li esponiamo.

Noi abbiamo eseguito delle misure di conducibilità sopra soluzioni in cui erano contenute, per una molecola di sale neutro, successivamente una, due, tre ed anche quattro molecole di anidride molibdica.

Queste soluzioni venivano preparate sciogliendo nella soluzione di ipofosfato quantità esattamente pesate di $MoO_3\,2H_2O$.

L'acido molibdico diidrato, preparato secondo il metodo del Prof. Rosenheim (1), si scioglie facilmente nella soluzione di ipofosfato tetrasodico; anche l'anidride molibdica ottenuta per arroventamento dell'acido idrato vi si scioglie bene. Le misure che riferiamo perciò sono state eseguite sopra soluzioni preparate con l'acido e con l'anidride. Nelle tabelle μ_1 e μ_2 si riferiscono a due soluzioni differenti, preparate con $MoO_3 . 2H_2O$, μ_3 a soluzioni ottenute con MoO_3, μ è la media.

$^1/_4$ $(Na_4 P_2 O_6 . MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4 P_2 O_6 . 10H_2O$, e gr. 0,1406 di $MoO_3 . 2H_2O$ o gr. 0,1223 di MoO_3.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ_3	μ
32	92.4	92.4	92.6	92.5
64	100.1	100.6	99.6	100.1
128	107.8	107.4	108.1	107.8
256	114.3	114.9	115.0	114.7
512	121.8	122.2	122.4	122.1
1024	131.4	130.6	131.8	131.3

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 38.8$$

$^1/_4$ $(Na_4 P_2 O_6 . 2MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4 P_2 O_6 . 10H_2O$, e gr. 0,2812 di $MoO_3 . 2H_2O$ o gr. 0,2444 di MoO_3.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ_3	μ
32	87.9	88.0	88.2	88.0
64	95.2	95.6	94.8	95.2
128	101.5	102.7	102.4	102.1
256	109.7	109.6	109.7	109.7
512	116.8	117.5	117.3	117.2
1024	129.2	127.2	128.6	128.2

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 40.2$$

(1) Zeit. für anorg. Ch. *37*, 314.

Per provare se anche per altra via si stabiliscono in soluzione equilibri simili, abbiamo preparato soluzioni di quest'ultima composizione unendo in proporzioni esattamente calcolate acido ipofosforico e molibdato sodico. Prima il complesso prendeva origine per addizione di acido molibdico, e si poteva quindi immaginare che l'acido molibdico sottraesse base all'ipofosfato neutro, e che da ipofosfato e molibdato acidi formatisi per condensazione si originasse il sale complesso; ora invece la reazione procede in questo senso:

$$2Na_2 Mo O_4 + H_4 P_2 O_6 = Na_4 P_2 O_6 . 2 Mo O_3 + 2H_2O.$$

Che nelle soluzioni ottenute a questo modo lo stato di equilibrio sia lo stesso di prima lo dimostrano i numeri seguenti:

$^1/_4$ ($Na_4 P_2 O_6 . 2Mo O_3$)

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,1265 di $H_4 P_2 O_6$ e gr. 0,3818 di $Na_2 Mo O_4 . 2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	87.4	87.8	87.6
64	94.6	94.9	94.7
128	100.8	101.0	100.9
256	108.7	109.1	108.9
512	117.1	117.7	117.3
1024	128.5	128.6	128.5

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 40.9$$

Procedendo oltre nell' aggiunta dell' acido molibdico alla soluzione del sale neutro, il liquido si colora lievissimamente in azzurrognuolo in misura appena percettibile. Quando lo si aggiunge nel rapporto di 4 molecole di acido per una di sale, la colorazione azzurrognola è già ben distinguibile, e perciò si rinunciò ad eseguire misure sopra soluzioni che contenessero quantità maggiori di $Mo O_3$. Ecco i valori ottenuti per i miscugli con 3 e con 4 molecole di $Mo O_3$.

$^1/_4$ ($Na_4 P_2 O_6 . 3 Mo O_3$)

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4 P_2 O_6 , 10H_2O$ e gr. 0,4218 di $Mo O_3 . 2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	84.5	84.5	84.5
64	90.7	90.6	90.7
128	99.9	99.5	99.7
256	107.3	108.0	107.4
512	116.3	116.4	116.4
1024	133.6	132.5	133.1

$^1/_4$ ($Na_4 P_2 O_6 . 4Mo O_3$)

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di sale neutro e gr. 0,5624 di $Mo O_3 , 2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	79.1	78.9	79.0
64	86.2	86.1	86.2
128	95.0	95.1	95.1
256	102.3	102.5	102.4
512	113.5	114.5	114.0
1024	137.7	138.3	138.0

Questi valori dimostrano che l'acido molibdico continua a condensarsi alle concentrazioni più forti; ma i complessi che si formano sono meno stabili e si scompongono col crescere della diluizione.

Patologia vegetale. — *Esperienze intorno alla malattia del frumento dovuta all' Ustilago carbo.* Nota del prof. Nazareno Strampelli, presentata dal Socio G. Cuboni.

L'avere ripetutamente constatato come, benchè il seme di frumento sia stato accuratamente medicato tanto con il classico metodo della immersione di esso in soluzione di solfato di rame e successivamente spolverato con calce sfiorita, quanto con altri metodi ancor più energici (non escluso quello del sublimato), si abbiano con frequenza spighe carbonchiose anche in terreni da più anni non concimati con stallatico, fece in me nascere il dubbio sull'efficacia della medicatura delle sementi per prevenire gli attacchi dell' *Ustilago carbo*. Ed avendo conoscenza della nuova teoria dell'Erikson, per la quale il germe della *ruggine* si anniderebbe direttamente entro il seme dei cereali, pensai se non fosse il caso di estendere tale teoria anche al carbone. Da tali considerazioni fui indotto ad intraprendere delle esperienze in proposito, e nell'anno decorso (1905) agli ultimi del maggio, con astucci di carta pergamena e chiusi in alto ed in basso con cotone cardato, ricoprii quattro spighe di frumento appartenenti alla medesima pianta e non ancora usciti dal loro invoglio, e le mantenni così protette da qualsiasi infezione di spore, portate dal vento, sino alla completa maturazione delle cariossidi.

Ma mentre la spiga n. 1 volli lasciarla immune da qualunque infezione, sulla n. 2, al momento in cui era prossima la fecondazione, portai spore di carbone lasciandole cadere sullo stimma di ciascun fiore, e delle altre due spighe (nn. 3 e 4) mi servii per altro studio intorno al quale riferirò ad esperienza compiuta.

Raccolsi le cariossidi mature e le conservai separatamente per ciascuna spiga, attendendo l'epoca della semina.

Ai primi di agosto, nella Rivista di Patologia Vegetale, anno 1°, n. 3 (3 agosto 1905) diretta dal ch. sig. prof. Luigi Montemartini, ebbi la fortuna di poter leggere una brevissima recensione di un lavoro dell'Hecke intorno al modo con cui ha luogo l' infezione dei cereali per mezzo di spore di carbone trasportate dal vento sui fiori e sugli stimmi ancora giovani, ed al come il micelio passi nei giovani ovari e si annidi nei semi. Ciò evidentemente venne a confermare in me la giustezza della mia supposizione e crebbe il desiderio di vedere l'esito dell'esperienza intrapresa.

A novembre, riempiti di terra sei vasi, li sterilizzai a forno, ponendoveli subito dopo estratto il pane per cinque giorni di seguito, introducendoveli poi nel sesto giorno quando il forno aveva raggiunta la temperatura necessaria alla cottura del pane (gradi 300 circa) e lasciandoveli sino al raffreddamento del forno stesso. I vasi prima di esserne estratti furono ricoperti con cotone sterilizzato, e quando furono raffreddati completamente, fu eseguita la semina, ponendo le granella della spiga n. 1 (protetta da qualsiasi infezione) nel vaso A, quelle della spiga n. 2 (infettata con spore di carbone) nei vasi C ed E e le altre rispettivamente nei vasi B, D, F.

Tutte le cariossidi, prima di esser seminate, furono immerse per alcuni secondi in soluzione di sublimato al 2 °/₀₀ e quindi risciacquate ripetutamente con acqua distillata. Si innaffiò con acqua precedentemente bollita, e tutti i vasi furono posti ciascuno sotto altrettante campane di vetro e tela espressamente costruite.

Queste campane, alte m. 1,60, superiormente chiuse da vetro fissato con mastice, hanno forma di prisma ottagonale, delle cui facce, alternativamente, 4 sono munite di vetro e 4 di tele finissime e poste doppie con distanza di cm. 3 fra la esterna e l'interna. I vetri per dar passaggio alla luce, le tele per dar passaggio all'aria, che così filtrata due volte prima di arrivare all'interno indubbiamente non può trascinare spore.

Tutte le successive innaffiature vennero fatte con acqua di fonte presa alla cannella e stiepidita con acqua bollente, ed a mezzo di un apposito imbutino a collo lungo e ripiegato, che veniva introdotto per un foro praticato nelle assi delle campane e costantemente mantenuto chiuso con batuffolo di cotone. Anche a mezzo di detto imbutino si fecero le necessarie somministrazioni di opportune soluzioni nutritive.

Le piante di frumento al disotto di queste campane, si sono sviluppate più sollecitamente che quelle all'aria libera e già, sin da ora (12 maggio 1906) hanno tutte emesso la loro spiga.

Di queste spighe, quelle dei vasi C, ed E, ove furono seminate le cariossidi della spiga n. 2 infettata con spore di carbone, sono tutte carbonchiose, mentre le altre sono perfettamente immuni.

Questa mia semplice esperienza conferma quanto è detto dagli studî di Hecke e porta alla conclusione che per prevenire il *carbone*, oltre alle solite medicature, debba valere anche l'oculata scelta di varietà che oppongono resistenza alla possibile infezione degli ovari per spore trasportate dal vento. Per altre mie osservazioni, ritengo poi che tale resistenza possa esser favorita dalla pubescenza delle glume e dal poco restare aperte delle glume stesse prima che sia completata la maturazione delle cariossidi.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico* (1). Nota del dott. Ugo Cerletti (2), presentata dal Socio L. Luciani.

I diagrammi della Nota precedente sono di per sè abbastanza dimostrativi perchè abbiano bisogno d'ulteriore commento. Il ritardo, sia dell'accrescimento in peso, sia dello sviluppo scheletrico negli animali sottoposti al trattamento ipofisario è un fatto assolutamente costante e che si manifesta pochi giorni dopo l'inizio del trattamento stesso. Se l'animale di controllo, al principio dell'esperimento, pesava qualche poco più dell'animale da sottoporsi al trattamento, la differenza iniziale del peso, va rapidamente aumentando e, raggiunto un certo limite, su questo si conserva più o meno del costante per parecchi mesi. Se invece l'animale di controllo, all'inizio dell'esperimento, pesava meno del compagno destinato al trattamento, entro due a tre settimane, a seconda della differenza iniziale, il primo raggiunge il peso del secondo, quindi lo sorpassa, conservandosi poi a lungo relativamente costante la differenza raggiunta. Questo andamento dei tracciati del peso, chiaramente delineato nei diagrammi delle cavie e dei conigli, si fa più che mai evidente nel diagramma relativo ai cani; dal quale si rileva che il peso del cane di controllo, in pochi giorni raggiungeva e sorpassava il peso di tutti i compagni, distanziandolo, in soli due mesi, di quasi 3 kg. sopra un peso totale di kg. 8.700. Da notarsi il fatto che il cane E, in cui da 28 giorni si sono sospese le iniezioni, presenta già un notevole aumento di peso in confronto con i compagni.

Ho ragione di credere che, parallelamente al ritardo nello sviluppo somatico generale, decorra il ritardo dell'accrescimento scheletrico; anzi, dai primi dati che ho potuto raccogliere, questo fatto sembra sottoposto ad una norma anche più uniforme di quella che regge il progredire del peso del corpo. Così, mentre ad es. nel diagramma relativo al peso dei cani si nota che il tracciato del cane F, sottoposto al trattamento ipofisario, si allontana dai

(1) Dal Laboratorio di Anatomia patologica della R. Clinica psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

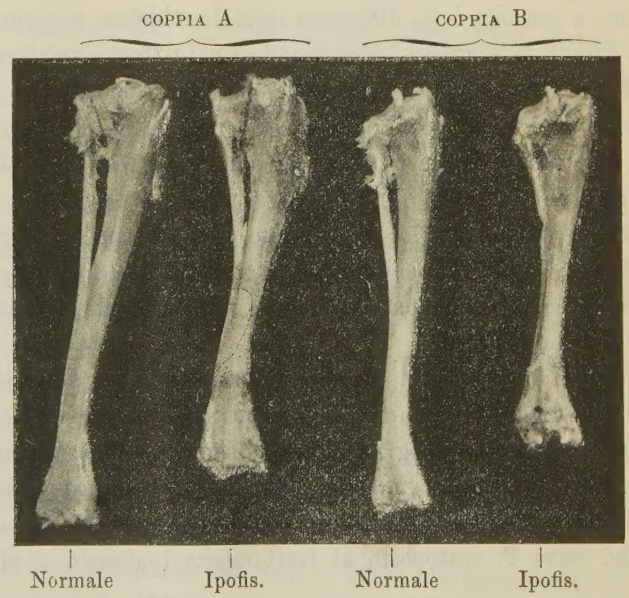
(2) V. pag. 142.

tracciati dei compagni per avvicinarsi a quello del cane controllo, già dopo un mese di trattamento, l'occhio poteva facilmente valutare una spiccata differenza tra la statura del cane di controllo e quella dei suoi compagni, nessuno eccettuato, e, dopo 78 giorni, la differenza delle stature apparisce manifestissima, lo che risulta dal diagramma 8, nel quale il tracciato che rappresenta la lunghezza della gamba del cane di controllo, rapidamente si distacca dagli altri tracciati, e, in due mesi, raggiunge la ragguardevole differenza di quasi 20 mm.

Questi fatti, così evidenti nel vivo, risultano ancor più manifesti all'esame delle ossa spogliate delle parti molli, condizione questa, che permette di rilevare nuove e importanti particolarità del processo.

In tutti gli animali che, per cause accidentali, sono morti nel corso dello esperimento e in quelli che ho sacrificato a varia distanza di tempo, le ossa presentano costantemente le caratteristiche che mi accingo a descrivere, più o meno accentuate, a seconda del numero delle iniezioni subìte dall'animale e della durata dell'esperimento.

Presento qui la riproduzione della fotografia delle ossa della gamba posteriore di due coppie di conigli: A e B, delle quali si troveranno i tracciati del peso, rispettivamente nei diagrammi n. 5 e n. 4. Rammento che, nella coppia A, il coniglio sottoposto al trattamento ha subìto un innesto, 6 iniezioni sottocutanee e 14 iniezioni endoperitoneali, durante 123 giorni d'esperimento. Nella coppia B, il coniglio trattato non ha ricevuto che 5 iniezioni sottocutanee e 7 iniezioni endoperitoneali, durante 60 giorni.



Anche dalla semplice fotografia si può rilevare che, nei conigli sottoposti a trattamento ipofisario, la tibia è notevolmente più corta della tibia

dell'animale di controllo; invece le epifisi sono molto più grosse di quelle dell'osso normale, specialmente se osservate di fronte. Il corpo della diafisi, se, in cifra assoluta, presenta un diametro uguale a quello della tibia normale, relativamente alla lunghezza dell'osso presenta indubbiamente un diametro aumentato. Ecco alcune misure di queste ossa, determinate mediante un calibro molto sensibile.

	Coppia A		Coppia B	
	Normale	Ipofis.	Normale	Ipofis.
Lunghezza della tibia . . . . . Mm.	90 5	80,7	84,5	72,5
Epifisi sup. diametro frontale . . . . »	16,7	17,3	15,0	16,5
Epifisi inferiore » » . . . . »	13,5	14,2	12,6	14,0
Corpo della diafisi, diametro minimo . »	7,0	7,0	5,3	5,3

Questi i fatti, che, per la costanza con cui si verificano, ho creduto meritassero senz'altro di formare argomento di questa Nota. In quanto alla loro interpretazione, io credo che nessuna se ne possa avanzare se non dopo aver risoluto una serie di problemi che spuntano numerosi lungo il cammino di questa, come di ogni altra ricerca. Mi limiterò ad accennare soltanto ai più importanti.

Innanzi tutto bisognerà accertarsi se il trattamento al quale sono stati sottoposti i miei animali non abbia arrecato alterazioni nei varî organi del corpo, in particolare nelle diverse glandole a secrezione interna, tali da far supporre un'alterazione nei processi organici di per sè sufficiente a giustificare il ritardo nell'accrescimento somatico. I primi esami microscopici degli organi tratti dagli animali fin qui sacrificati, darebbero risultati negativi, ma il loro numero è ancor troppo esiguo per autorizzare una qualsiasi conclusione (1). Nelle ipofisi degli animali sottoposti al trattamento ipofisario sembra si verifichi un aumento delle cellule cromofile (eosinofile).

In secondo luogo, s'impone la questione se una emulsione di un altro tessuto, iniettata nelle stesse condizioni, non possa determinare gli stessi fenomeni. Mentre aspetto la risposta sperimentale alla questione, potrei tut-

(1) Come corollario a queste ricerche bisognerebbe determinare se veramente e per quale processo le iniezioni endoperitoneali diano una più pronta reazione con i fenomeni distrofici. Nei diagrammi nn. 2 e 5, come in altri non pubblicati, si nota che, finchè l'animale viene sottoposto agl'innesti e alle iniezioni sottocutanee, i due tracciati del peso procedono solo lievemente divergenti, mentre, non appena iniziato il trattamento per iniezioni endoperitoneali, il peso dell'animale decade rapidamente. Trattasi qui soltanto di un più rapido e completo assorbimento delle sostanze iniettate, ovvero vi partecipa e in quanto il nocumento che indubbiamente risente la membrana peritoneale per la presenza della sostanza iniettata? Non rilevo l'analogo fatto che apparisce anche nelle curve 1, 3, 6, perchè la contemporanea diminuzione del peso dell'animale di controllo fa sospettare che, in questi casi, il fenomeno fosse alla dipendenza di qualche causa esterna che avrebbe agito su ambedue gli animali, quantunque in diversa misura.

tavia riferirmi ai dati che mi fornisce il cane D, sottoposto alle iniezioni d'emulsione di tiroide d'agnello. A me sembra però, che questo esperimento non sarà utilizzabile con frutto se non quando verrà eseguita l'autopsia dell'animale. Infatti lo scarso peso dell'animale era facilmente prevedibile per i noti effetti dell'opoterapia tiroidea. Vi ha bensì anche il ritardo nello sviluppo scheletrico, ma converrà avere sott'occhio le ossa denudate dalle parti molli per giudicare esattamente dell'entità di questo ritardo e procedere ad un confronto macro- e microscopico con le ossa dei cani diversamente trattati.

All'illustre prof. Tamburini mi è grato esprimere qui la mia riconoscenza per l'interessamento ch'egli ha sempre prestato a queste ricerche e per i mezzi che ha messo a mia disposizione acciocchè io potessi portarle a termine.

V. C.